

RENAN BORSOI CAMPOS

**Cálculos mecânico-quânticos de espectros vibracionais de
compostos intercalados em caulinitas.**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção de grau de Mestre em Química, na área de Físico-Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador:

Prof. Dr. Harley Paiva Martins Filho.

Co-orientador:

Prof. Dr. Fernando Wypych.

Curitiba – 2007

À minha mãe Marlene Borsoi Campos e ao meu pai Reinan Oliveira Campos que sempre acreditaram em mim. Dedico-vos esta realização e também agradeço por sempre terem me mostrado o caminho. À minha família, reservo o maior carinho, respeito e amor.

Agradecimentos

A Deus todo poderoso agradeço a minha vida e a motivação.

Ao meu pai Reinan, à minha mãe Marlene e ao meu irmão Gabriel por estarem sempre presentes. Agradeço a motivação, incentivo, amor e carinho não só agora, mas em toda minha vida. Certamente foram fundamentais para a realização deste trabalho e para a formação da pessoa que sou hoje. Infelizmente não é possível colocar aqui tudo que sinto por vocês, entretanto não existiriam palavras suficientes para dizer o quanto sou grato. Amo muito vocês e obrigado por terem me mostrado o caminho.

À minha madrinha Salete (Dinda), ao meu tio Tarcísio (tio Sizo) e às minhas queridas primas Bruna (Tuca) e Letícia (Le) por terem sempre acreditado em mim, fazendo com que eu seguisse meu caminho. A vocês reservo para sempre um lugar especial no meu coração.

À minha namorada Alessandra (Nana) que sempre me apoiou e me ajudou a tomar decisões. Esteve ao meu lado nos momentos tristes e felizes, acreditando que eu seria capaz de qualquer coisa. Meu anjo, muito obrigado.

Ao meu amigo Denis por estar sempre disposto a ajudar e pelas instrutivas conversas de corredor no departamento.

Aos meus amigos pelo carinho e pelas palavras de perseverança.

Ao Departamento de Química da UFPR, em especial ao professor Joaquim e ao professor Roberto Haiduke pelas idéias, à professora Jaísa pelos “puxões de orelha”, por ter acreditado em mim e por ter me orientado nas decisões e ao professor Patrício pela amizade e por ter sempre me tratado com carinho.

E finalmente à pessoa que nesses dois anos não se cansou de repetir muitas vezes a mesma coisa. Aquele que me fez entender, de uma forma inteligente e com muita didática e paciência, como a Química realmente é e como ela é infinitamente grandiosa. Um homem capaz de transmitir qualquer conceito de uma forma calma, simples e objetiva. Agradeço ao meu orientador, o Professor Harley Paiva Paiva Martins Filho, “por ter acreditado em mim, mesmo eu tendo pouco mais do que vontade de trabalhar”.

Abstract

The techniques of characterization of layered silicates intercalated with small molecules do not suffice to a detailed description of structure of this kind of hybrid material. For a complete characterization, including bonding points for the guest molecule we propose a simplified methodology based on Hartree-Fock calculations for small clusters with just one intercalated molecule. Only the position of the intercalated molecule is optimized and vibrational frequencies and normal modes are calculated just for the intercalated molecule and the hydrogen atoms of the silicate, through numeric determination of Hessian matrices relative just to motion of the molecule atoms and the hydrogen atoms. The methodology was applied to the layered silicate kaolinite, both pure and intercalated with water or formamide. Kaolinite has two internal surfaces, one composed of silicate rings and the other covered with hydroxyl groups, with which the intercalate can interact. Interactions are usually interpreted as hydrogen bond formation. Two semiempirical methodologies AM1 and PM3 and an *ab initio* RHF/6-31G have been used. The optimized positions of the intercalates are independent of the initial guess for methods RHF/AM1 and RHF/6-31G but vary at the PM3 level. For water as the intercalate, almost all the theoretical results indicate hydrogen bond formation to the silicate surface. For formamide, hydrogen bonds are formed to both internal surfaces. The calculated OH stretching frequencies of pure kaolinite undergo shifting upon intercalation, opposing experimental results. The lower stretching frequency among kaolinite OH groups is that of the internal hydroxyl, agreeing with experimental results. The calculated water stretching frequencies overlap the OH stretching frequencies of kaolinite for all calculational levels, though they locate slightly below the kaolinite stretchings in the observed spectra. For formamide, RHF/PM3 results locate the NH stretching frequencies as a separate group of bands well apart from the OH stretching frequencies of kaolinite, in accordance to the observed spectra. Since several optimized positions are found for the formamide molecule, this accounts for the broad multiple NH stretching bands.

Key words: Intercalation compounds, cluster models, infrared spectra, hydrogen bonds, *ab initio* and semiempirical calculations.

Resumo

As técnicas de caracterização de silicatos intercalados com pequenas moléculas não são suficientes para a descrição detalhada da estrutura do material híbrido. Para uma caracterização completa, incluindo pontos de ligação entre lamela e intercalato propomos uma metodologia simplificada baseada em cálculos Hartree-Fock de pequenos *clusters* dos minerais com apenas uma molécula de intercalato. Apenas a posição da molécula de intercalato é otimizada e frequências vibracionais e modos normais de vibração são calculados apenas para a molécula intercalada e para átomos de hidrogênio das hidroxilas do mineral, através da determinação numérica de hessianas relativas apenas a estas movimentações. A metodologia foi aplicada ao silicato lamelar caulinita, na forma pura e intercalada com água ou formamida. A caulinita possui duas superfícies internas, uma com anéis de silicato e outra com hidroxilas, com as quais o intercalato pode interagir. As interações são geralmente interpretadas como formação de ligações de hidrogênio. Duas metodologias semiempíricas AM1 e PM3 e uma *ab initio* RHF/6-31G foram utilizadas. As posições otimizadas dos intercalatos são independentes da geometria inicial sugerida para os métodos AM1 e RHF/6-31G, mas variam para o método PM3. As frequências de estiramento OH da caulinita pura sofrem alterações depois da intercalação, em desacordo com resultados experimentais. A frequência de estiramento mais baixa dentre os grupos OH da caulinita é aquela referente à hidroxila interna, concordando com resultados experimentais. As frequências de estiramento da água intercalada sobrepõe-se às frequências de estiramento OH da caulinita em todos os resultados calculados, embora no espectro experimental elas situem-se ligeiramente abaixo dos estiramentos da caulinita. Para a formamida, os resultados PM3 posicionam as frequências de estiramento NH como grupo bem separado dos estiramentos OH da caulinita, em acordo com o espectro experimental. Como são possíveis várias posições otimizadas para a formamida, isto explica bandas largas de estiramentos NH, com sobreposição de frequências próximas.

Palavras-chave: Compostos de intercalação, modelo de cluster, espectro infravermelho, ligação de hidrogênio, cálculos *ab initio* e semiempíricos.

Sumário

RESUMO	4
ABSTRACT	5
1. Introdução Geral	11
<i>Figura 01. Formação da estrutura da caulinita</i>	12
<i>Figura 02. FTIR da caulinita hidratada seca ao ar (a) e tratada a 50 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d), 200 °C (e) e 250 °C (f) e caulinita pura (g) de acordo com o trabalho de Wypych et. al.</i>	13
<i>Figura 03. Espectro de potência calculado de estiramento OH da caulinita com troca isotópica</i>	15
<i>Figura 04. Espectros calculado (abaixo) e experimental (topo) da caulinita</i>	17
<i>Tabela 01. Frequências de estiramento OH (cm⁻¹) de acordo com Castro e Martins para átomos de hidrogênio na caulinita</i>	17
<i>Figura 05. Espectro calculado de Benco et. al com Dinâmica Molecular Ab initio com Funcional de Densidade DFT)</i>	18
<i>Figura 06. Espectro calculado de Benco et al. com Dinâmica Molecular ab initio com Funcional de Densidade (DFT)</i>	19
<i>Tabela 02. Frequências de estiramento OH para átomos de hidrogênio na caulinita</i>	19
<i>Figura 07. Estrutura da caulinita intercalada com formamida</i>	22
2. Objetivos	23
3. Teoria	24
3.1 Métodos <i>ab initio</i>, Semi-empíricos e Funções de base	24
3.2 Otimização de Geometrias	25
<i>Esquema 01. Sequência padrão do processo de otimização de estrutura em programas de cálculo</i>	26
3.3. Frequências e Modos Normais de Vibração	27
3.4. Cálculo da Matriz Hessiana Completa e Matriz Hessiana Parcial	28
3.5 Intensidades de Bandas Vibracionais	30
4. Metodologia	33
4.1. Cálculos de otimização de geometria e frequências de vibração das moléculas de água, formamida e dimetilsulfóxido isoladas	33
4.2. Estrutura da Caulinita e Seção Finita	33

Figura 08. Seção finita completa inicial da caulinita e orientação dos eixos para referência.....	33
Figura 09. Seção finita escolhida em vistas diferentes após retirada de átomos.....	34
4.3. Adição de átomos de hidrogênio para fechamento de valência.....	34
4.4. Inserção de uma molécula de água entre as lamelas da caulinita.....	35
Figura 10. Seção finita inicial com geometria de equilíbrio da molécula de água com RHF/ 6-31G(d).....	36
Figura 11. Seção finita inicial com geometria de equilíbrio da molécula de água com RHF/PM3.....	36
Figura 12. Nova seção finita escolhida para a caulinita, com indicação de novos átomos adicionados.....	37
4.5. Nova seção finita e repetição dos cálculos.....	37
Figura 13. Segunda seção finita escolhida e a indicação do problema encontrado.....	38
Figura 14. Três vistas da seção finita definitiva escolhida.....	38
4.6. Obtenção dos gradientes para determinação das frequências de vibração.....	39
4.7. Determinação das Frequências de Estiramento OH da Caulinita.....	39
Figura 15. Numeração dos átomos de hidrogênio do “cluster” escolhido para a caulinita.....	39
4.8. Montagem do espectro teórico.....	40
5. Resultados e Discussão.....	41
5.1 Cálculos de otimização de geometria e frequências de vibração das moléculas de água e formamida isoladas.....	41
Tabela 03. Resultados de otimização da estrutura da molécula de H ₂ O.....	41
Tabela 04. Resultados de otimização da estrutura da molécula de formamida.....	41
Tabela 05. Resultados de frequências (cm ⁻¹) de vibração para água.....	42
Tabela 06. Resultados de frequências (cm ⁻¹) de vibração para formamida.....	42
5.2 Análise da estabilidade do cluster escolhido.....	43
Figura 16 Gráfico de poço de energia do cluster de caulinita com metodologia RHF/ AM1.....	44
Figura 17 Gráfico de poço de energia do cluster de caulinita com metodologia RHF/ PM3.....	44
Figura 18. Gráfico de poço de energia do cluster de caulinita com metodologia RHF/ 6-31G.....	44

5.3. Otimização de geometria da molécula de água inserida.....	45
Figura 19. Posição de equilíbrio da água segundo cálculos de Dinâmica Molecular de Smirnov e Bougeard.....	45
Figura 20. Posição ótima de formação de ponte de hidrogênio de acordo com Odutola e Dyke.....	46
Figura 21. As sete geometrias iniciais propostas para a molécula de água inserida.....	47
5.5 Eficácia dos métodos RHF/AM1 e RHF/PM3 com relação a pontes de hidrogênio.....	48
Figura 22. Estruturas calculadas para dímeros de água.....	49
5.3.1. Otimização AM1 da molécula de água inserida com o programa Gaussian 98W.....	49
Figura 23. Geometria de equilíbrio AM1 para a molécula de água intercalada no cluster de caulinita.....	50
5.3.2. Otimização PM3 da molécula de água inserida com o programa Gaussian 98W.....	50
Figura 24. Sete geometrias otimizadas RHF/PM3 para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	51
Tabela 07. Distância de ligação O---O e átomos de oxigênio participantes das pontes de hidrogênio entre a molécula de água e o cluster de caulinita.....	52
5.3.3. Otimização 6-31G da molécula de água inserida com o programa Gaussian 98W.....	52
Figura 25. Geometria RHF/6-31G de equilíbrio para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	52
5.3.4. Otimização 6-31G da molécula de água inserida com o Programa Gamess.....	53
5.4. Cálculos de Frequências de Vibração das Moléculas de Água e Formamida Inseridas.....	54
5.5. Espectros Vibracionais das Geometrias Otimizadas para a Molécula de Água.....	55
Figura 26. Espectro calculado em nível AM1 (geometria única) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	55
Figuras 27 e 28. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 01 e 02) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	56

Figuras 29 e 30. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 03 e 04) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	57
Figuras 31 e 32. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 05 e 06) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	58
Figuras 33 e 34. Espectros calculados em nível PM3 (geometria 07) e 6-31G (geometria única) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.....	59
5.5.1. Análise dos Espectros Vibracionais dos átomos de hidrogênio da Caulinita e da molécula de água inserida.....	60
Tabela 08. Frequências de deformação angular da molécula de água inserida na caulinita.....	60
Tabela 09. Distâncias entre os átomos de hidrogênio da superfície interna da caulinita e o átomo de oxigênio da água inserida.....	62
Tabela 10. Frequências de estiramento OH da caulinita em vários trabalhos.....	63
5.6 Otimização de geometria da molécula de formamida inserida.....	64
Figura 35. Modelo da estrutura da formamida inserida no cluster proposto por Frost et. al.....	65
Figura 36. As cinco posições iniciais da molécula de formamida inserida no cluster de caulinita.....	65
5.6.1 Otimização AM1 da molécula de formamida inserida com o programa Gaussian 98W.....	66
Figura 37. Duas vistas da estrutura otimizada RHF/AM1 da molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.....	66
5.6.2 Otimização PM3 da molécula de formamida inserida com o programa Gaussian 98W.....	67
Tabela 11. Átomos de oxigênios e hidrogênios participantes das ligações de hidrogênio entre formamida e caulinita.....	67
Figura 38. As cinco geometrias otimizadas da formamida no cluster de caulinita pela metodologia RHF/PM3.....	68
5.7 Espectros Vibracionais das Geometrias Otimizadas para a Molécula de Formamida Inserida.....	69
Figuras 39 e 40. Espectros calculados em nível AM1 (geometria única) e PM3 (geometria 01) para uma molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.....	70

Figuras 41 e 42. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 02 e 03) para uma molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.....	71
Figuras 43 e 44. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 04 e 05) para uma molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.....	72
5.7.1 Análise dos espectros vibracionais da molécula de formamida inserida e das hidroxilas da caulinita.....	73
Tabela 12. Freqüências (cm^{-1}) de estiramento OH calculadas para caulinita.....	73
Tabela 13. Freqüências (cm^{-1}) de vibração da formamida:.....	74
Figura 45. Espectro infravermelho experimental de Frost et. al. na região de estiramentos OH da caulinita intercalada com formamida.....	75
Tabela 14. Freqüências (cm^{-1}) de vibração dos grupos NH de acordo com Frost et. al. para formamida.....	75
Tabela 15. Freqüências (cm^{-1}) de deformação angular calculadas para a formamida.....	76
6. Considerações Finais e Conclusões.....	77
7. Referências.....	79

1. Introdução Geral

No campo da ciência de materiais há um grande interesse em silicatos lamelares, como a caulinita e diquita e aluminatos como gibbsita, etc, com moléculas intercaladas nos espaços interlamelares. Estes materiais híbridos combinam as propriedades mecânicas, estruturais, químicas e físicas dos compostos lamelares com as propriedades particulares do composto, tendo, portanto, aplicações industriais potenciais como colunas cromatográficas, trocadores iônicos, materiais adsorventes etc.¹⁻⁵ Na caracterização destes materiais a espectroscopia vibracional desempenha importante papel. Geralmente apresentam-se como evidência da formação do composto intercalado espectros que misturam bandas de absorção do material inorgânico e da molécula intercalada isolados. Em compostos intercalados derivados da caulinita, analisam-se também possíveis variações nas frequências de estiramento OH.^{1,6,7} Estas variações são interpretadas como resultado da formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas intercaladas e os átomos de hidrogênio da superfície aluminol (Al —OH) da caulinita. Estes resultados caracterizam os compostos de modo bastante limitado, embora nenhuma das outras técnicas de caracterização possa fornecer informações adicionais sobre a estrutura dos compostos.

Para uma caracterização completa, incluindo pontos de ligação lamela-intercalato e distância interlamelar, seria de grande utilidade uma metodologia teórica para cálculo quântico das propriedades vibracionais deste tipo de sistema, que apresenta ao mesmo tempo estruturas contínuas (lamelas) e discretas (intercalatos). Espectros simulados teoricamente para algumas configurações geométricas prováveis para o sistema certamente apresentarão características diversas que permitirão a decisão sobre a configuração verdadeira após comparação com os dados experimentais.

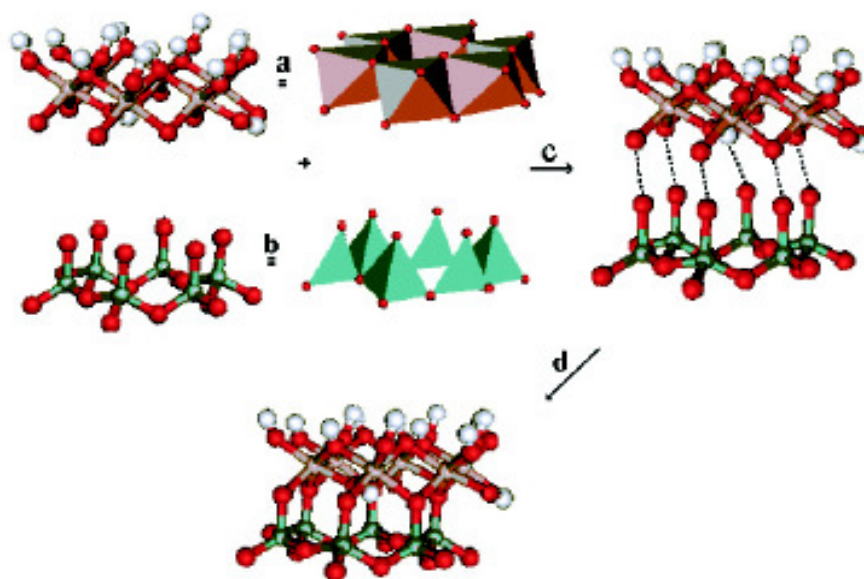
Cálculos mecânico-quânticos para sistemas cristalinos abrangem uma diversidade de metodologias. O caráter periódico destes compostos em nível molecular é levado em conta explicitamente na metodologia Hartree-Fock periódico⁸⁻¹⁰, que permite otimizações de geometria e cálculo vibracional, mas não permite levar em conta intercalatos. Vibrações de retículo cristalino também podem ser modeladas pelo método do pseudo-retículo^{11, 12}, mas novamente moléculas discretas inseridas na estrutura não podem ser levadas em conta. Para os materiais intercalados parecem ser mais convenientes as metodologias baseadas em subunidades (*clusters*) da estrutura cristalina¹³⁻¹⁶, através das quais processos de adsorção são freqüentemente estudados. Considera-se apenas um subconjunto limitado dos átomos do sistema, que pode incluir naturalmente uma molécula de intercalato, e aplica-se então o método usual Hartree-Fock-Roothan para cálculo de orbitais moleculares de

sistemas finitos ou métodos de dinâmica molecular clássica. As vibrações do retículo da caulinita, por exemplo, foram calculadas por Bougeard *et al.*¹⁷ através de dinâmica molecular aplicada a uma seção finita de 204 átomos. O processo de intercalação de moléculas orgânicas em diquita e caulinita foi especificamente estudado por Michalková *et al.*¹⁶, tendo sido calculados sítios, orientações e energias de intercalação.

Não há cálculos, ao nosso conhecimento, das bandas de absorção no infravermelho devidas especificamente aos intercalatos ou ao conjunto matriz-intercalato, o que pode ser devido naturalmente à grande quantidade de variáveis influenciando nestas propriedades. Há uma grande variedade de possibilidades para os pontos de ligação do intercalato com as lamelas do sólido e, para um mesmo ponto de ligação a posição relativa das lamelas vizinhas pode variar, assim como a distância entre elas. Por outro lado, cálculos de espectros de moléculas adsorvidas nas superfícies internas de zeólitas foram relatados recentemente (dímero de água¹⁸ e metano¹⁹) utilizando como modelo seções finitas do material.

A estrutura²⁰ da caulinita pode ser descrita como resultante da deposição de dois mols de gibbsita (variedade polimórfica do $\text{Al}(\text{OH})_3$) sobre dois mols de sílica, mantendo-se as estruturas dos dois compostos (tipo 1:1). A Figura 1 apresenta a estrutura da gibbsita (a), sílica (b), o processo de montagem da estrutura ideal da caulinita (c) e a estrutura final da caulinita (d) que possui fórmula estequiométrica mínima $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ²⁰.

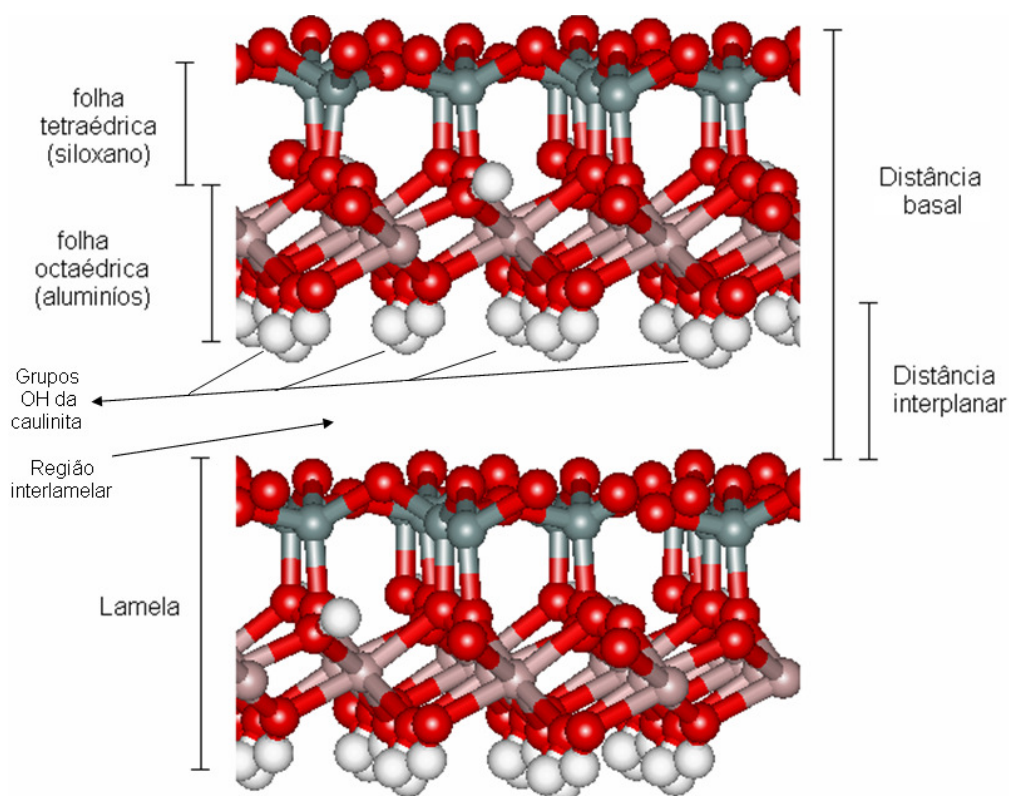
Figura 01. Formação da estrutura da caulinita: “a” representa a folha de átomos de Alumínio (folha octaédrica), “b” representa a folha de átomos de silício, “c” demonstra a formação da lamela de caulinita e “d” a lamela formada.²⁰



A lamela posicionada acima possui átomos de alumínio coordenados octaetricamente por átomos de oxigênio. A lamela posicionada abaixo apresenta átomos de silício coordenados tetraetricamente por átomos de oxigênio. Os átomos de oxigênio estão em vermelho e os átomos de hidrogênio em branco. É importante desde já observar a presença de hidroxilas internas (aquelas entre as camadas de Gibbsita e sílica) e da superfície interna (presentes acima da folha de alumínio, entre as lamelas da caulinita) na estrutura do mineral. Com base em disposição na estrutura, são quatro tipos de hidroxilas presentes, três de superfície interna e uma interna, sendo que as outras hidroxilas presentes na caulinita são apenas replicações destas quatro.

A figura abaixo demonstra os termos utilizados para minerais lamelares:

Figura 02. Estrutura da caulinita e especificação dos termos utilizados neste trabalho:



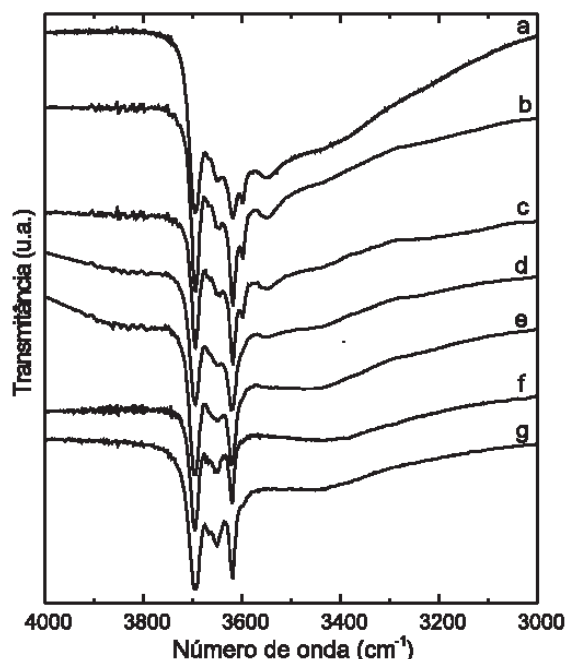
A molécula de água é uma das menores que já se conseguiu intercalar em caulinita^{20,21,22,23}. A caulinita intercalada possui dois estados de hidratação, o instável e o estável²⁰. A caulinita hidratada instável possui distância interplanar basal de 0,996nm, com variação da distância interplanar de 0,279 nm (em relação a caulinita pura que é 0,717 nm)²⁰. A fase hidratada estável possui distância interplanar de 0,844 nm²⁰. Como o diâmetro

nominal da molécula de água é de 0,28 nm²⁴ e a expansão interplanar desta fase é de 0,127nm (que é menor que o diâmetro das moléculas de água), é provável que essas moléculas de água estejam alocadas no buraco hexagonal da folha de silícios²⁰. Considerando-se a perda de moléculas de água adsorvidas/absorvidas até 100 °C, a estequiometria determinada para a caulinita hidratada é $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{0,55\pm0,03}$ ²⁰.

A espectroscopia vibracional (Infravermelho e Raman) tem sido muito aplicada na análise da caulinita, com foco principalmente na região de estiramento OH, que é bem separada do resto do espectro e possui bandas bem individualizadas²⁵⁻²⁹. A análise mais aprofundada do espectro infravermelho parece ter sido feita por Johnston *et al.*²⁹, que realizaram espectro no infravermelho com polarização em um monocristal de caulinita, determinando que a banda de estiramento OH em 3620 cm⁻¹ era a mais polarizada de todas para a radiação incidente perpendicularmente ao plano de eixos cristalográficos *ab*. Concluíram, portanto, que o grupo OH envolvido deveria fazer o menor ângulo com o plano, o que corresponde ao grupo chamado interno na caulinita, quase paralelo ao plano. Johnston *et al.*²⁹ são citados por muitos trabalhos como referência de espectro experimental da caulinita pura.

Os Espectros da caulinita pura e hidratada foram realizados por Wypych *et al.*²⁰ em um estudo do comportamento térmico das bandas no infravermelho da caulinita hidratada. O espectro da caulinita hidratada apresenta bandas em 3695, 3667, 3650, 3619, 3598 e 3550 cm⁻¹. As bandas centradas em 3695, 3667, 3650 e 3619 cm⁻¹ são praticamente idênticas às da caulinita pura, sendo a de frequência mais baixa associada à hidroxila interna. As bandas em 3550 e 3598 cm⁻¹ foram atribuídas às moléculas de água interlamelares, interagindo com as hidroxilas internas e da superfície interna, através de ligações de hidrogênio. Deste modo, as bandas referentes a estiramentos OH da caulinita não mudam após a intercalação com água, e sim, apenas duas bandas extras aparecem. A figura abaixo extraída deste trabalho mostra o comportamento das bandas no infravermelho com relação à secagem gradativa. As bandas em 3550 e 3598 cm⁻¹ só são discerníveis nas primeiras curvas (a, b e c).

Figura 03. FTIR da caulinita hidratada seca ao ar (a) e tratada a 50 °C (b), 100 °C (c), 150 °C (d), 200 °C (e) e 250 °C (f) e caulinita pura (g) de acordo com o trabalho de Wypych *et al.*²⁰:



Cruz *et al.*³⁰ realizaram um estudo conjunto de Ressonância Magnética Nuclear e espectroscopia no infravermelho da endelita, um argilomineral estreitamente relacionado à caulinita, com duas moléculas de água na célula unitária. Com base nos dados de IR, sugeriram que as moléculas de água formam pontes de hidrogênio fortes umas com as outras. A conclusão baseia-se na existência de dois picos no espectro (3695 e 3620 cm⁻¹) que correspondem a hidroxilas da caulinita pura, não perturbadas por pontes de hidrogênio com água e em que existem mais dois picos (3520-3550 cm⁻¹ e 3400 cm⁻¹) que correspondem a estiramentos OH de moléculas de água pura ligadas entre si por pontes de hidrogênio.

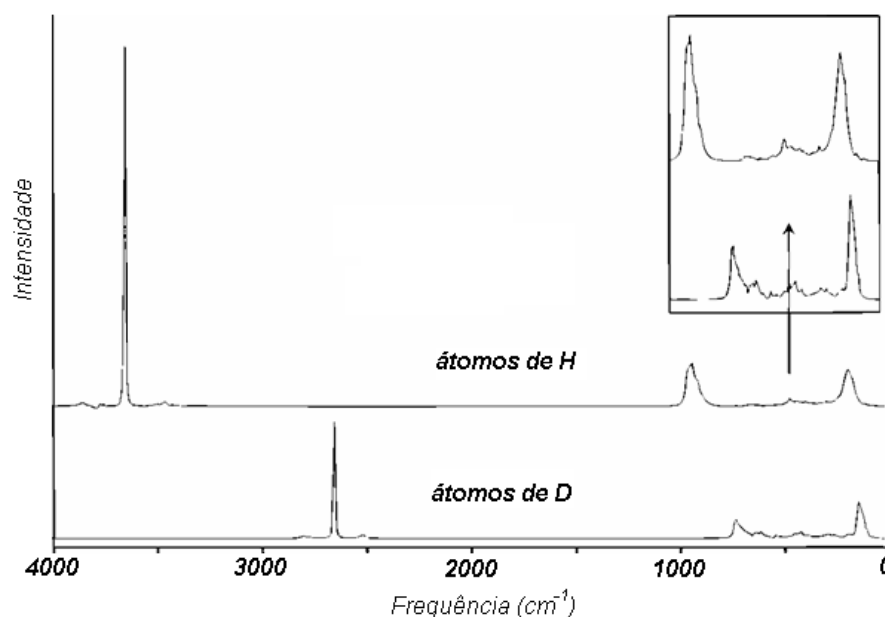
Um estudo de espectroscopia vibracional referente a intercalação de formamida em caulinita foi realizado por Frost *et al.*³¹ utilizando uma combinação de difração de raio-X, DRIFT e espectroscopia Raman. Averiguaram que após a molécula ter sido inserida na matriz, ocorreu o aparecimento de bandas adicionais na região de estiramentos OH, em 3629 e 3606 cm⁻¹ além daquelas em 3693, 3681, 3667, 3651 e 3619 cm⁻¹ referentes à caulinita pura com baixo defeito. Associaram aquela em 3629 cm⁻¹ a um estiramento OH de hidroxila na superfície interna ligada por ponte de hidrogênio ao grupo carboxil da formamida. A banda em 3606 cm⁻¹ foi atribuída à água não ligada por pontes de hidrogênio, presente na região interlamelar. As bandas em 2772 e 2884 cm⁻¹ foram atribuídas a

estiramentos CH e aquelas em 3167, 3257, 3340 e 3448 cm^{-1} foram atribuídas a estiramentos simétrico e anti-simétrico do grupo NH_2 . A banda em 1715 cm^{-1} foi associada ao estiramento CO e aquelas centradas em 1695 e 1674 cm^{-1} são referentes às deformações do grupo NH_2 . Em trabalho posterior ao citado, Frost *et al.*³² realizam estudo do espectro vibracional referente ao efeito da água na intercalação de formamida em caulinita, novamente utilizando uma combinação de difração de raio-X, DRIFT e espectroscopia Raman. É relatado que ocorre o aparecimento de três novas bandas em 3648, 3630 e 3606 cm^{-1} que são atribuídas a estiramentos de grupos OH da superfície interna da caulinita, ligados por pontes de hidrogênio à molécula intercalada.

A intercalação de formamida em diquita foi estudada por Adams e Jefferson³³, que utilizaram técnicas de microdensitometria aplicadas a um cristal do mineral intercalado e relataram que existem pontes de hidrogênio entre o intercalato e a matriz do mineral. Três delas são formadas entre grupos OH da superfície interna da diquita com o átomo de oxigênio da formamida e a outra entre o átomo de nitrogênio da formamida e uma hidroxila da camada octaédrica do mineral. Uma quinta ponte de hidrogênio entre o átomo de nitrogênio da formamida e um átomo de oxigênio da folha tetraédrica também é relatada. Entretanto, é afirmado que a distância dessa ligação é menor que a experimental conhecida.

Já existem na literatura muitos cálculos teóricos do espectro vibracional da caulinita, a maior parte deles baseados em *clusters*. Os trabalhos mais recentes utilizam metodologia ab initio periódico. Bougeard *et al.*³⁴ fizeram estudos de simulação de espectro na região do infravermelho dos grupos OH da caulinita através de dinâmica molecular aplicada a um *cluster* de 204 átomos (seis células unitárias). O campo de forças foi obtido de cálculos quânticos incluindo perturbação em nível MP2 com funções de base 6-31G** para subunidades da cela unitária. No espectro simulado (Figura 3), nota-se apenas uma banda de estiramento OH (3656 cm^{-1}), que fica mais baixa depois de deuteração simulada (2655 cm^{-1}).

Figura 04. Espectro calculado de estiramento OH da caulinita com troca isotópica³⁴.



Castro e Martins³⁵ utilizaram métodos *ab initio* de cálculos RHF com diferentes conjuntos de funções de base e pseudopotenciais (3-21G*, 6-31G, DZP, TZV, CEP-31G, LANL2DZ, e SHC) para estudar a natureza da caulinita com base em dois tipos de *clusters*. Um *cluster* menor foi definido para cálculos *ab initio* e DFT³⁶ e um *cluster* estendido para utilização da metodologia com Mecânica Molecular aplicada para os átomos da segunda camada ONIOM. Os átomos de hidrogênio da superfície interna do aluminossilicato no trabalho em questão foram completamente otimizados e o espectro vibracional de todo o *cluster* foi calculado. São mostradas abaixo as frequências de estiramento OH calculadas com três tipos de cálculo *ab initio*:

Tabela 01. Frequências de estiramento OH (cm^{-1}) de acordo com Castro e Martins³⁵ para átomos de hidrogênio na caulinita:

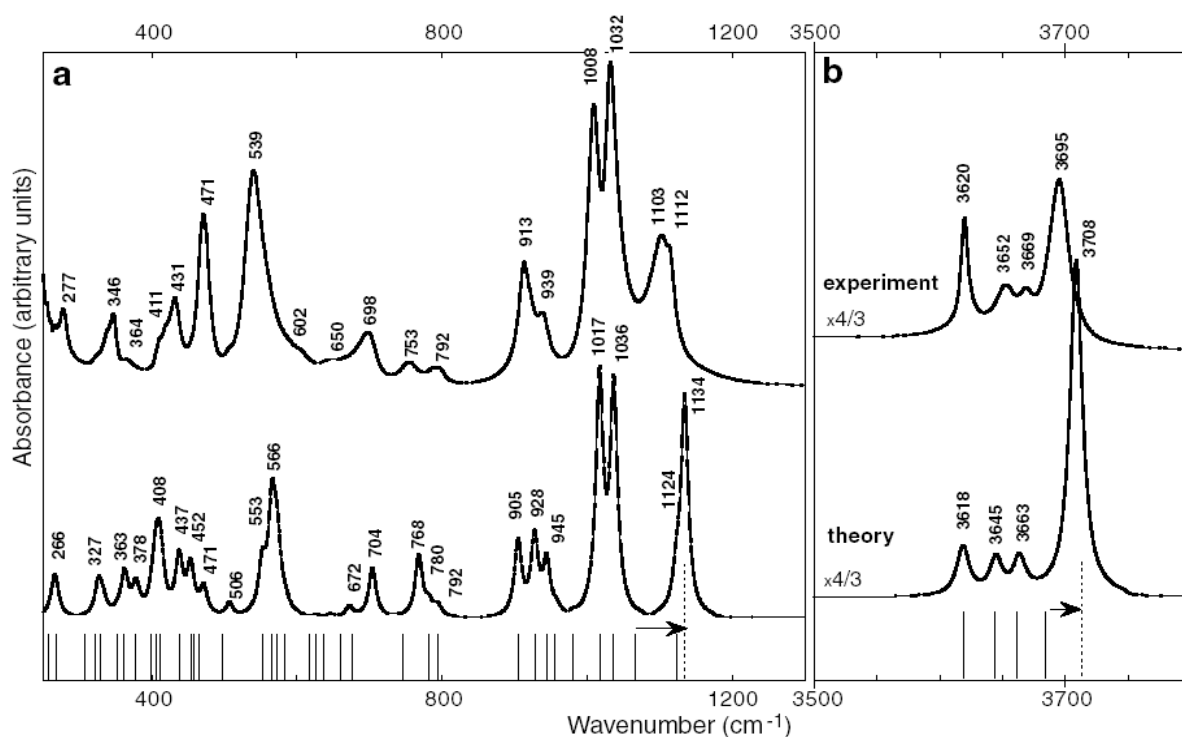
	inH (cm^{-1})	exH-2 (cm^{-1})	exH-3 (cm^{-1})	exH-4 (cm^{-1})
RHF/3-21G*	3537	3651	3622	3575
RHF/AM1	3417	3512	3508	3511
RHF/PM3	3814	3964	3955	3957

O inH representa hidroxila interna e exH hidroxilas da superfície interna.

Balan *et al.*³⁷ também realizaram estudos a respeito das frequências de estiramento dos grupos OH da caulinita utilizando cálculos mecânico-quânticos *ab initio* periódico com

teoria de funcional densidade (DFT)³⁶ e aproximação do gradiente generalizado (GGA)³⁸. A frequência calculada neste trabalho para o estiramento OH da hidroxila interna da caulinita é mais baixa (*Tabela 02*) do que aquelas das hidroxilas da superfície interna, concordando, então, com o trabalho teórico de Castro e Martins³⁵ e com o experimental de Johnston²⁹. O espectro infravermelho completo do trabalho de Balan³⁷ é mostrado abaixo. Os resultados experimentais citados nesse trabalho estão no topo e os teóricos abaixo e mostram-se em boa concordância principalmente para a região de estiramento OH.

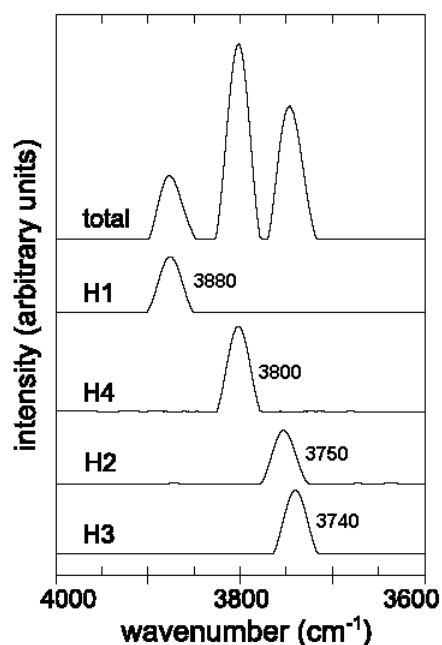
Figura 05. Espectros calculado³⁷ (abaixo) e experimental (topo) da caulinita.



A região da direita corresponde aos estiramentos OH.

Benco *et al.*³⁹ também realizaram cálculos de Dinâmica Molecular *ab initio* com Funcional de Densidade (DFT)³⁶ para o estudo da orientação de grupos OH e frequências vibracionais da caulinita pura. Benco *et al.*³⁹ assinalam a banda de frequência mais baixa aos grupos hidroxila mais verticais ao plano da estrutura (OH2 e OH3), a de frequência mais alta ao estiramento OH1 e as bandas intermediárias a estiramentos do grupo OH4 em duas posições diferentes. Ou seja, em ordem decrescente de frequências tem-se OH1, OH4, OH2 e OH3.

Figura 06. Espectro calculado de Benco et al.³⁹ com Dinâmica Molecular *ab initio* com Funcional de Densidade (DFT):



A tabela abaixo resume os valores experimentais e calculados para as frequências vibracionais de estiramento OH para o átomo de hidrogênio interno (H1) e para os átomos hidrogênio da superfície interna (H_{ex}) da caulinita pura:

Tabela 02. Frequências de estiramento OH para átomos de hidrogênio na caulinita.

Trabalho	H1	H_{ex}
Benco et al. ³⁹ (<i>ab initio</i> com Dinâmica Molecular)	3880	3740, 3750 e 3800
Balan et al. ³⁷ (DFT)	3618	3643, 3661 e 3685
Castro et al. ³⁵ (3-21G*, AM1 e PM3)	3537, 3417 e 3814	3651, 3622 e 3575 3512, 3508 e 3511 3964, 3955 e 3957
Johnston et al. ²⁹ (experimental)	3620	3651, 3668 e 3696
Wypych et al. ²⁰ (experimental)	3619	3650, 3667 e 3695

O H1 representa átomo de hidrogênio da hidroxila interna e H_{ex} hidroxilas da superfície interna.

Nota-se que a frequência de estiramento OH do átomo de hidrogênio interno (denominado H1) é mais baixa em todos os trabalhos com exceção do trabalho de Benco et

*al.*³⁹ que atribui a frequência mais alta para o grupo OH1. Johnston *et al.*²⁹ é citado como referência experimental para comparação com os resultados calculados no trabalho de Benco *et al.*³⁹, sendo relatada concordância entre dados observados e estimativas teóricas. Entretanto, o resultado calculado para a frequência de estiramento do átomo de hidrogênio interno da estrutura foi mais alto do que aqueles de OH da superfície interna, implicando, deste modo, numa discordância com o trabalho de Johnston *et al.*²⁹. Na Tabela 2 vê-se que Johnston *et al.*²⁹ atribuem a frequência mais baixa ao estiramento da hidroxila interna, com base no efeito da rotação do vetor elétrico da radiação polarizada. Segundo seu trabalho, a banda de frequência mais baixa (3620 cm^{-1}) tem sua intensidade fortemente afetada pela rotação do vetor elétrico, o que condiz com a posição quase horizontal da hidroxila interna. Citando este trabalho, Benco *et al.*³⁹ afirmam que a banda de frequência mais alta (3696 cm^{-1}) é aquela mais afetada, entrando, portanto em contradição com o trabalho por eles citado.

Benco *et al.*³⁹ realizaram estudo sobre a relação entre a distância basal interlamelar da caulinita com as frequências de estiramento OH utilizando Dinâmica Molecular *ab initio* com DFT³⁶. Parte dos dados foi proveniente do trabalho anterior do grupo sobre diquita e caulinita⁴⁰, mas para avaliar as frequências de estiramento OH de lamelas infinitamente separadas, foram realizados cálculos em um *cluster* correspondente a uma lamela individual, cujas hidroxilas estivessem livres de pontes de hidrogênio. Seus resultados mostram que há um aumento da frequência de estiramento OH quando ocorre distanciamento das lamelas, ou seja, aumento da distância O-H...O das pontes de hidrogênio entre os átomos de oxigênios do anel de silícios e as hidroxilas do anel de Alumínios. Para a lamela isolada, são calculadas bandas de estiramento OH em 3781 , 3856 , 3954 e 3960 cm^{-1} sendo que aquela em 3856 cm^{-1} é atribuída à hidroxila interna. Esta sofre pouca alteração no valor de frequência quando ocorre mudança na distância interlamelar, devido a pouca interação com os oxigênios da folha de silícios.

Existem na literatura vários trabalhos a respeito de aplicação de Dinâmica Molecular e métodos Monte Carlo à interação entre água e minerais argilosos, a maior parte analisando especificamente o processo de adsorção⁴¹⁻⁴⁸. Não há na literatura, porém, trabalhos relatando cálculos de espectros vibracionais de minerais intercalados com água. A única exceção parece ser o trabalho de Bridgeman *et al.*⁴³ em que foram realizados cálculos *ab initio* periódicos com pseudopotenciais e DFT³⁶ aplicados a talco e montmorilonita intercalados com água. Neste caso, entretanto, considera-se que a água participa da estrutura cristalina, ocorrendo periodicamente na estrutura, sempre na mesma orientação

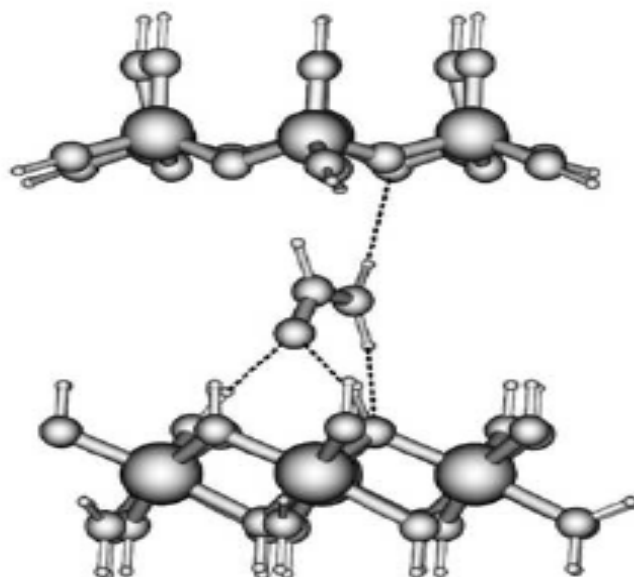
relativamente às lamelas. Não é o caso da água intercalada em caulinita²⁰, para a qual métodos *ab initio* periódico não podem ser usados.

Smirnov e Bougeard⁴⁹ realizaram cálculos de Dinâmica Molecular em um *cluster* abrangendo 24 células unitárias de caulinita (408 átomos) e incluindo 24 moléculas de água. As posições dos átomos da caulinita foram mantidas constantes e apenas a conformação das moléculas de água foi variada. Concluiu-se neste estudo que existem dois tipos de posicionamentos para a água intercalada. O primeiro tipo é de moléculas adsorvidas na superfície do silicato e orientadas com seu vetor HH quase paralelo à superfície e com um valor médio do ângulo entre o eixo de rotação C₂ e a perpendicular à superfície igual a 30°. O segundo tipo de água adsorvida tem seu vetor HH perpendicular à superfície, e parece sugerir formação de uma ponte de hidrogênio com a folha de Siloxano e outra com a folha de Gibbsita.

Investigação sobre estrutura e o comportamento de uma camada monomolecular de água com as superfícies octaédrica e tetraédrica da caulinita foi realizada por Tunega *et al.*⁵⁰, utilizando Dinâmica Molecular *ab initio* com funcional de densidade (DFT)³⁶ de curto tempo. Concluíram que as moléculas de água possuem comportamento significativamente diferente perante os dois tipos de camadas. A camada de moléculas de água torna-se melhor estruturada e com tendência a formar o número máximo de pontes de hidrogênio com os grupos OH quando colocadas frente à folha octaédrica. Em contrapartida, apenas fracas pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênios da superfície tetraédrica são formadas e, neste caso, as moléculas de água tendem a formar ligações intermoleculares. De acordo com Tunega *et al.*⁵⁰ a folha octaédrica é considerada hidrofílica e a tetraédrica hidrofóbica.

Cálculos sobre a interação da formamida com sólidos são mais raros do que aqueles que envolvem água. Especificamente sobre intercalação, o único trabalho já relatado é o de Michalková *et al.*⁵¹ que investigaram o comportamento de formamida, *N*-metilformamida e dimetilsulfóxido intercalados em caulinita e diquita utilizando método B3LYP/3-21G* em *clusters* dos minerais. Otimizações de geometria do intercalato e dos grupos OH da caulinita foram realizadas e a posição dos outros átomos da estrutura foi mantida constante. Concluíram dos resultados que a formamida inserida forma pontes de hidrogênio com os grupos OH da folha de alumínio e com os átomos de oxigênios da folha de silícios da matriz (Figura 06), e que a fixação da molécula inserida depende de sua potencialidade de formar ligações de hidrogênio com o mineral, ou seja, a molécula com maior estabilidade dentre as três estudadas foi a formamida, justamente pelo fato de poder formar mais pontes de hidrogênio que as demais.

Figura 07. Estrutura da caulinita intercalada com formamida⁵¹.



2. Objetivos

Neste trabalho procuramos desenvolver uma metodologia geral de cálculos mecânico-quânticos de espectros vibracionais de moléculas intercaladas em sistemas cristalinos infinitos com base em seções finitas do material e na metodologia Hartree-Fock Roothan. Alguns pontos mais específicos dos objetivos constam abaixo:

1. Determinar uma seção finita da caulinita para o trabalho, analisando a influência do seu tamanho (subconjunto particular dos átomos do sistema) nos resultados, ou seja, qual a dimensão da seção necessária para reproduzir o comportamento do sistema infinito.
2. Determinar pontos de fixação das moléculas intercaladas através de otimizações de geometria onde apenas a posição das moléculas intercaladas é otimizada. Analisar a possibilidade de pontos de fixação variados para moléculas intercaladas, testando-se várias geometrias de partida.
3. Interpretar parte do espectro vibracional da caulinita pura relativa a vibrações das hidroxilas.
4. Interpretar os espectros vibracionais de água e formamida intercaladas.
5. Analisar a influência do Hamiltoniano usado para os cálculos quânticos *ab initio* e semi-empíricos.

3. Teoria

3.1 Métodos *ab initio*, semi-empíricos e funções de base.

Desejando-se descrever o comportamento de elétrons e núcleos em um sólido, é fundamental um formalismo que descreva de maneira rigorosa a natureza quântica dos elétrons para que se atinja um acordo quantitativo com a química experimental. É necessário que as aproximações envolvidas no cálculo sejam mínimas e controladas, podendo ser sistematicamente melhoradas. Uma metodologia aproximada para resolução da equação de Schrodinger sem parâmetros empíricos é chamada de *ab initio* (ou método de primeiros princípios).

Esta metodologia permite que as diversas propriedades de um material que dependam da energia total do sistema ou de diferenças de energia (por exemplo, distâncias interatômicas, ângulos de ligação, energia de formação, frequências em espectros, etc.) possam ser determinadas com boa precisão. Outra característica bastante atraente do método é sua versatilidade: pode ser aplicado (com graus de dificuldade variados) para diversos tipos de materiais (metais, isolantes, semicondutores e, no presente caso, materiais derivados de silicatos) nas mais diversas situações.

Entretanto, mesmo com os avanços recentes em técnicas e tecnologias computacionais, há diversos problemas interessantes em física ou química que envolvem sistemas maiores dos que são acessíveis atualmente por cálculos *ab initio* e, para os quais, este tipo de cálculo ainda representa um custo computacional muito alto. Em muitos destes casos, no entanto, este problema pode ser contornado através do uso de métodos semi-empíricos. Métodos semi-empíricos apresentam confiabilidade menor, mas quando utilizados cuidadosamente dentro de seus raios de atuação, podem ser extremamente valiosos no estudo de sistemas com um número grande de átomos. Em particular, o uso conjunto de métodos semi-empíricos e *ab initio* é bastante desejável.

Mais especificamente, os métodos *ab initio* usam funções de base de tipo Gaussianas (combinação linear de Gaussianas primitivas) e calculam explicitamente todas as integrais necessárias. Um cálculo *ab initio* se caracteriza pelo método e pela base usada: *Método/Base: Como exemplo, o indicativo "RHF/6-31G" significa um cálculo ab initio pelo método RHF com uma contração de seis Gaussianas representando o "caroço" e duas contrações (uma com três e outra com uma Gaussiana isolada) representando a camada de valência para cada átomo.*

Entretanto, como já dito, sistemas com grande número de átomos requerem alto desempenho computacional principalmente devido aos cálculos das integrais de repulsão eletrônicas. Então, pode-se contornar este problema utilizando os métodos semi-empíricos já comentados. Este processo abrange apenas integrais mono e algumas bi-cêntricas levando em conta apenas os elétrons da camada externa dos átomos (elétrons de valência). Essas aproximações drásticas são compensadas pela estimativa empírica das integrais h_{ij} e das repulsões internucleares. Em alguns métodos semi-empíricos as integrais bi-cêntricas são calculadas por uma expressão analítica aproximada^{52, 53}.

Todos os métodos semi-empíricos dependem, assim, de um conjunto de parâmetros atômicos que foram otimizados para reproduzir razoavelmente um certo conjunto de propriedades de moléculas. Os resultados podem ser até melhores no caso de moléculas próximas àquelas que foram usadas para parametrizar os métodos semi-empíricos (principalmente moléculas de C, N, O e H) e podem ser muito ruins para outras moléculas (ex: S ou P com grau de oxidação positivo).

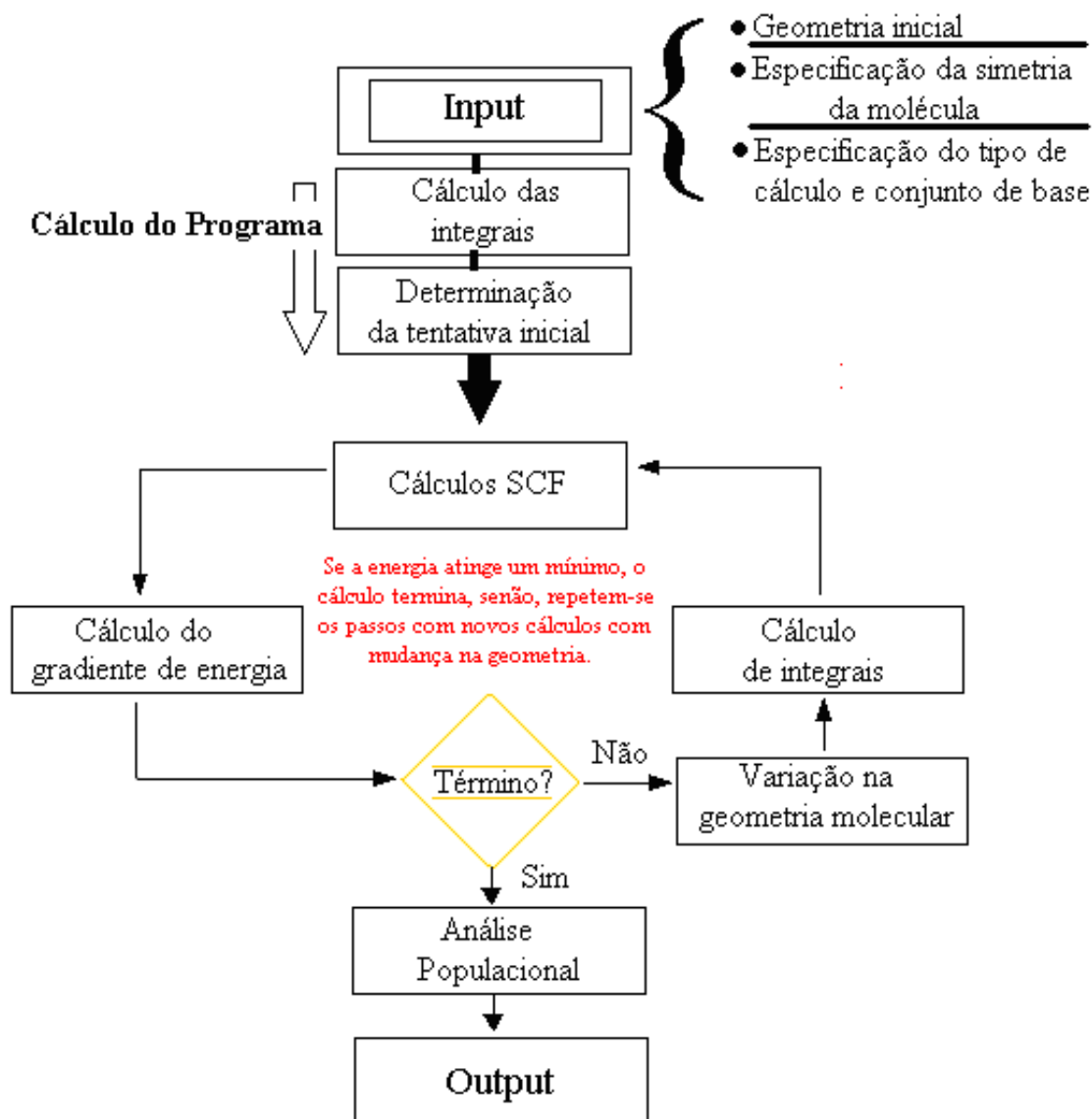
3.2 Otimização de Geometrias.

O procedimento de otimização de geometrias⁵² é baseado em um cálculo do gradiente de energia do sistema em relação às coordenadas nucleares (derivadas primeiras $\partial E / \partial \xi_i$), onde ξ_i representa as coordenadas Cartesianas dos átomos da molécula. Os elementos do gradiente de energia correspondem a forças atuando nos átomos e a geometria otimizada corresponde a uma estrutura com forças nulas atuando nos átomos. O início do processo de otimização consiste em fornecer ao programa uma geometria inicial e a metodologia quântica requerida. A geometria é variada até que o critério de otimização (a força máxima sobre um átomo e a média quadrática das forças) seja satisfeito.

A maioria dos algoritmos de otimização estima ou computa o valor da segunda derivada da energia com respeito às coordenadas atômicas, atualizando a matriz de constantes de força (Hessiana). Estas constantes de força especificam a curvatura da superfície nesse ponto, a qual fornece informações adicionais úteis para determinar a próxima geometria a ser testada.

Nos programas utilizados neste projeto, existe uma seqüência de procedimentos que são realizados até o fornecimento de uma geometria otimizada. O fluxograma a seguir fornece a seqüência geralmente seguida:

Esquema 01. Seqüência padrão do processo de otimização de estrutura em programas de cálculo.



3.3. Frequências e Modos Normais de Vibração.

A dinâmica de pequenas vibrações é tratada com equações de movimento da mecânica clássica⁵³. Primeiramente considera-se que a energia cinética de um sistema de n átomos é dada por:

$$2T = \sum_{i=1}^{3n} m_i \dot{\xi}_i^2 \quad (1).$$

Em que $\dot{\xi}_i$ é a velocidade associada à coordenada Cartesiana ξ_i ($d\xi/dt$) e m_i a massa do átomo i ao qual ξ_i se refere.

Dentro da aproximação harmônica, a energia potencial é expressa pela equação

$$2V = \sum_{i=1}^{3n} f_{ij} \xi_i \xi_j, \quad (2)$$

em que ξ_i representa um deslocamento cartesiano ($\Delta x_1, \Delta y_1, \Delta z_1, \Delta x_2, \dots, \Delta z_n$). A matriz f_{ij} é chamada de matriz das constantes de força, cujos elementos representam derivadas segundas da energia do sistema em relação às coordenadas ξ das partículas ($\partial^2 E / \partial \xi_i \partial \xi_j$)⁵³.

Equações de movimento simultâneas de Lagrange podem então ser montadas na forma:

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{\xi}_j} + \frac{\partial V}{\partial \xi_j} = 0 \quad j = 1, 2, 3, \dots, 3n \quad (3)$$

Substituindo T e V na equação acima, obtém-se um conjunto de $3n$ equações diferenciais lineares simultâneas de segunda ordem:

$$m_j \ddot{\xi}_j + \sum_{i=1}^{3n} f_{ij} \xi_i = 0, \quad j = 1, 2, 3, \dots, 3n, \quad (4)$$

em que $\ddot{\xi}_j$ é a derivada segunda do deslocamento ξ_j em relação ao tempo. As soluções são movimentos harmônicos simples para cada coordenada Cartesiana na forma:

$$\xi_j = L_j \cos(\lambda^{1/2} t + \epsilon), \quad (5)$$

em que L_j é a amplitude do movimento, $\lambda^{1/2}$ relaciona-se à frequência do movimento por $\nu = \lambda^{1/2}/2\pi$ e ϵ é a fase do movimento. Se esta equação é substituída nas equações diferenciais, um conjunto de equações algébricas é obtido:

$$\sum_{i=1}^{3n} (f_{ij} - \delta_{ij} m_i \lambda) L_i = 0, \quad (6).$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker que torna-se igual à unidade se $i = j$ e zero se $i \neq j$. Pode ser adotada a forma matricial desta equação para fins de cálculos computacionais, que é dada por:

$$\mathbf{FL} = \mathbf{ML}\boldsymbol{\lambda}, \quad (7)$$

em que \mathbf{M} é a matriz diagonal das massas atômicas associadas com cada coordenada Cartesiana e $\boldsymbol{\lambda}$ é a matriz diagonal com os $3n$ possíveis valores λ .

Pode-se rearranjar esta equação multiplicando-se à esquerda primeiro por \mathbf{M}^{-1} e depois por \mathbf{L}^{-1} :

$$\mathbf{L}^{-1}(\mathbf{M}^{-1}\mathbf{F})\mathbf{L} = \boldsymbol{\lambda} \quad (8).$$

Esta forma da equação corresponde a um problema de diagonalização de matrizes. Vê-se que diagonalizando o produto $\mathbf{M}^{-1}\mathbf{F}$ obtém-se como autovetores a matriz \mathbf{L} e como autovalores a matriz $\boldsymbol{\lambda}$. Seis valores de $\boldsymbol{\lambda}$ devem resultar nulos já que as equações em termos de coordenadas Cartesianas incluem movimentos de translação e rotação molecular. Cada coluna da matriz \mathbf{L} tem as amplitudes Cartesianas correspondentes a uma vibração normal da molécula. No próximo tópico veremos como determinar a matriz \mathbf{F} através de métodos mecânico-quânticos.

3.4. Cálculo da Matriz Hessiana Completa e Matriz Hessiana Parcial.

O procedimento para obtenção de constantes de força com base em resultados mecânico-quânticos já é implementado em quase todos os programas de cálculo. No processo de otimização de geometria calcula-se o gradiente de energia do sistema em relação às coordenadas nucleares (derivadas primeiras $\partial E/\partial \alpha_i$) para se obter uma estrutura com um mínimo de forças atuando nos átomos. O programa Gaussian 98W⁵⁴, para otimizar a estrutura, calcula também a matriz Hessiana, que traz as constantes de força que atuam sobre os átomos da estrutura e consiste nas derivadas segundas da energia potencial em relação às coordenadas Cartesianas ou internas ($\partial^2 V/\partial \xi_i \partial \xi_j$). Entretanto, esta matriz quando calculada como auxílio a uma otimização é por padrão apenas uma Hessiana estimada com método não-quântico (com base em raios atômicos e em um campo de força de valência simples). A matriz aproximada é melhorada a cada passo usando as primeiras derivadas

computadas. Este esquema funciona geralmente bem, mas para alguns casos, tais como com arranjos incomuns de átomos, a suposição inicial pode ser tão pobre que a otimização falha ou demora muito para convergir.

Para obter a matriz Hessiana mecânico-quântica, é necessário adicionar ao *input* o comando `popt=CalcAll` que especifica que as constantes de força sejam computadas com resultados quânticos em todos os pontos de um processo de otimização parcial. Deste modo, após o processo de otimização, pode-se montar um novo *input* com a geometria inicial sendo a própria configuração otimizada anteriormente e, como o comando `popt=CalcFC` especifica as constantes de força para a geometria fornecida inicialmente ao programa, ter-se-ia, então, a matriz **F** para a geometria otimizada. Contudo, essa Hessiana calculada é referente a todos os átomos do sistema especificado. O cálculo completo de constantes de força para seções finitas de silicatos lamelares (*clusters*) com moléculas intercaladas resulta muito custoso computacionalmente, mesmo para seções pequenas. Pretende-se calcular apenas constantes de força para a movimentação dos átomos da molécula intercalada, deixando de lado as vibrações do retículo. Para contornar tal problema, recorre-se a um processo indireto de determinação da Hessiana, baseado em diferenciação numérica de gradientes de energia. Então, para cada átomo da molécula intercalada, realizam-se pequenos deslocamentos cartesianos e, em cada geometria alterada, calcula-se o gradiente da energia requisitando-se uma otimização parcial de geometria da molécula convidada. A otimização é suspensa (comando de `link0 killjob`) logo após o cálculo de gradiente. Tem-se, assim, primeiramente um gradiente da geometria de equilíbrio com elementos da forma $(\partial V / \partial \xi_i)$, que deveriam ser idealmente nulos, no qual só são considerados os elementos com ξ_i correspondendo a coordenadas Cartesianas apenas da molécula intercalada. Tem-se também o gradiente alterado pelos movimentos cartesianos e então aproximam-se os elementos de matriz hessiana como:

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi_j} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right) \approx \frac{\Delta \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)}{\Delta \xi_j} \approx \frac{\left[\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_{\text{alterado}} - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_{\text{equilíbrio}} \right]}{\Delta \xi_j} \quad (9).$$

Para a molécula de água, por exemplo, seriam necessários nove cálculos de gradientes de energia, além da própria otimização de geometria da molécula entre as lamelas.

A hessiana assim obtida refere-se à movimentação apenas da molécula intercalada. Se esta hessiana parcial é usada como a matriz \mathbf{F} da equação (7), a solução desta equação por diagonalização fornece modos de vibração apenas da molécula intercalada. As translações e rotações também esperadas na solução transformam-se na verdade em vibrações de frequência baixa, já que a molécula está presa no espaço interlamelar.

Este procedimento pode ser usado para qualquer subconjunto de átomos do sistema e foi também usado neste trabalho para se calcular frequências de vibrações das hidroxilas da caulinita individualmente, como será descrito na seção 5.4. Considerando apenas a movimentação do átomo de hidrogênio da hidroxila, sua hessiana parcial seria de ordem 3x3 e seriam necessários três cálculos de gradiente, além da otimização da posição do átomo.

3.5 Intensidades de Bandas Vibracionais.

Uma molécula pode absorver radiação eletromagnética para sofrer transição vibracional. A intensidade integrada da i-ésima banda vibracional fundamental, A_i é calculada por:

$$A_i = \frac{1}{100C\ell_i} \int \log \frac{I_0}{I} dv \quad (10),$$

em que o (ℓ) é o caminho óptico percorrido pela radiação, (C) é a concentração da amostra, (I_0) é a intensidade da radiação incidente e (I) a radiação transmitida⁵⁵:

A intensidade, A_i , está relacionada com a derivada do momento dipolar com respeito a i-ésima coordenada normal, Q_i , por:

$$A_i = \frac{N_A \pi}{3c^2} \left(\frac{\partial p}{\partial Q_i} \right)^2 \quad (11)$$

onde c é a velocidade da luz e N_A o número de Avogadro⁵⁶.

A derivada na equação acima pode ser calculada por “default” nos programas mecânico-quânticos (palavra chave *FREQ* no Gaussian 98W⁵⁴, por exemplo), mas como se pretende calcular espectros apenas para parte do sistema, devemos calcular a derivada

também por um processo de diferenciação numérica, começando pelos cálculos dos tensores polares atômicos.

Um tensor polar atômico contém as derivadas do momento de dipolo molecular com respeito às coordenadas Cartesianas atômicas:

$$\mathbf{P}_x^{(\alpha)} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_a & \partial p_x / \partial y_a & \partial p_x / \partial z_a \\ \partial p_y / \partial x_a & \partial p_y / \partial y_a & \partial p_y / \partial z_a \\ \partial p_z / \partial x_a & \partial p_z / \partial y_a & \partial p_z / \partial z_a \end{pmatrix}, \quad (12)$$

onde p_x , p_y e p_z são os componentes do momento dipolar molecular.

Calculando-se o momento dipolar molecular na geometria de equilíbrio e na geometria alterada com um deslocamento atômico ξ_i , pode-se aproximar $(\partial p_x / \partial \xi_i)$, por exemplo, como a razão de diferenças finitas $\Delta p_x / \Delta \xi_i$.

Um cálculo para certo deslocamento atômico permite assim a determinação numérica dos elementos de uma coluna do tensor polar atômico.

Um tensor polar molecular \mathbf{P}_x é a justaposição dos tensores atômicos \mathbf{P}_x^α até \mathbf{P}_x^n para os n átomos envolvidos:

$$\mathbf{P}_x = \{ \mathbf{P}_x^\alpha \mid \mathbf{P}_x^\beta \mid \mathbf{P}_x^\gamma \mid \dots \mid \mathbf{P}_x^n \} \quad (13)$$

Para a molécula de água, por exemplo, o tensor polar molecular é:

$$\mathbf{P}_x^{(\text{H}_2\text{O})} = \begin{pmatrix} \partial p_x / \partial x_o & \partial p_x / \partial y_o & \partial p_x / \partial z_o & \partial p_x / \partial x_{H1} & \partial p_x / \partial y_{H1} & \partial p_x / \partial z_{H1} & \partial p_x / \partial x_{H2} & \partial p_x / \partial y_{H2} & \partial p_x / \partial z_{H2} \\ \partial p_y / \partial x_o & \partial p_y / \partial y_o & \partial p_y / \partial z_o & \partial p_y / \partial x_{H1} & \partial p_y / \partial y_{H1} & \partial p_y / \partial z_{H1} & \partial p_y / \partial x_{H2} & \partial p_y / \partial y_{H2} & \partial p_y / \partial z_{H2} \\ \partial p_z / \partial x_o & \partial p_z / \partial y_o & \partial p_z / \partial z_o & \partial p_z / \partial x_{H1} & \partial p_z / \partial y_{H1} & \partial p_z / \partial z_{H1} & \partial p_z / \partial x_{H2} & \partial p_z / \partial y_{H2} & \partial p_z / \partial z_{H2} \end{pmatrix}. \quad (14)$$

O tensor polar molecular pode ser convertido em uma matriz com as derivadas necessárias na equação (11) se for conhecida a matriz \mathbf{L} que transforma deslocamentos normais em deslocamentos cartesianos e que aparece na solução da equação (7):

$$\mathbf{X} = \mathbf{LQ} . \quad (15)$$

O tensor polar molecular é transformado segundo:

$$\mathbf{P}_Q = \mathbf{P}_X \mathbf{L} . \quad (16)$$

A matriz \mathbf{P}_Q é a justaposição de matrizes coluna na forma:

$$\mathbf{P}_{Qi} = \begin{pmatrix} \zeta_{i1} |\partial p_x / \partial Q_i| \\ \zeta_{i2} |\partial p_y / \partial Q_i| \\ \zeta_{i3} |\partial p_z / \partial Q_i| \end{pmatrix} . \quad (17)$$

Na equação acima, os sinais ζ_i representam o sentido da mudança do momento dipolar em relação à variação da i-ésima coordenada normal i. Cada elemento da coluna é um componente do vetor $\partial \mathbf{p} / \partial Q_i$, cuja magnitude é então usada na equação (11) para cálculo da intensidade da banda correspondente à i-ésima vibração normal.

Já que na metodologia aqui usada para cálculo de freqüências e modos normais, a matriz \mathbf{L} inclui movimentos de translação e rotação “impedidas”, a matriz \mathbf{P}_Q também inclui as derivadas de momento dipolar em relação a estes movimentos. Freqüências e intensidades relativas a estes movimentos não são geralmente registradas em espectro (freqüências muito baixas) e portanto não são analisadas neste trabalho.

4. Metodologia

4.1. Cálculos de otimização de geometria e frequências de vibração das moléculas de água e formamida isoladas.

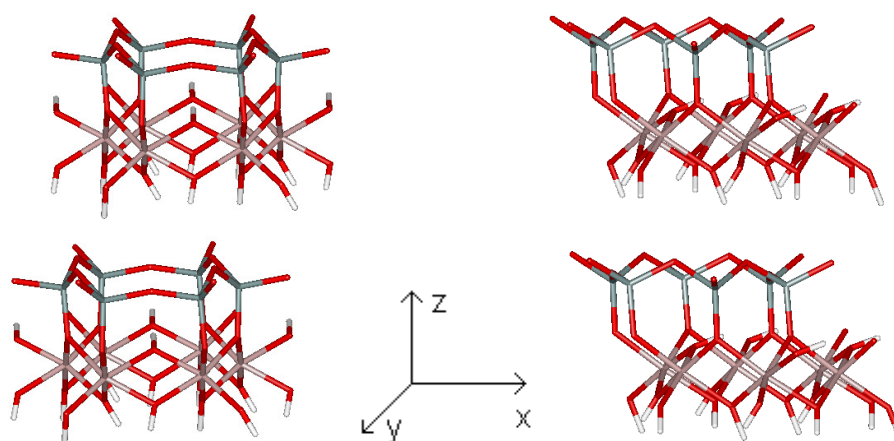
A primeira etapa do trabalho consistiu na realização de cálculos de otimização de geometrias e frequências de vibração para as moléculas H_2O e CHONH_2 . O programa computacional utilizado tanto para os semi-empíricos RHF/AM1^{57,58} e RHF/PM3⁵⁹ quanto *ab initio* 6-31G⁵⁰⁻⁶⁴ e 6-31G(d)⁶⁰⁻⁶⁴, foi o *Gaussian 98W*⁶⁴ instalado num microcomputador *Athlon 1.8 GHz com 640 Mb de memória RAM*. Os resultados representam o comportamento das moléculas não-intercaladas.

4.2. Estrutura da caulinita e seção finita.

A estrutura da caulinita foi estudada em vários trabalhos de cristalografia, sendo o problema principal a determinação da posição dos átomos de hidrogênios. Este problema foi abordado por Akiba *et al.*⁶⁵ com o uso de técnicas de análise de Rietveld com dados de difração de tempo de voo de nêutron⁶⁵. Tomamos aqui a célula unitária definida naquele trabalho.

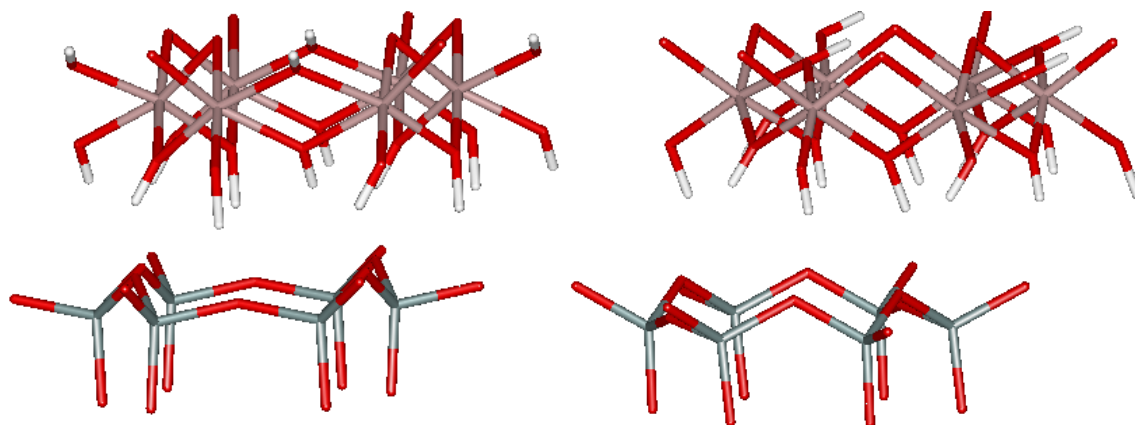
Como as coordenadas fornecidas pela análise são cristalográficas, foi necessário convertê-las para Cartesianas com o auxílio do programa Cristal. Para compor uma amostra do sólido, são necessárias várias replicações da célula unitária, translacionando-a nas três direções cristalográficas em unidades inteiras e também meias unidades (devido à sua simetria especial particular). A seção finita completa inicial é mostrada abaixo.

Figura 08. Seção finita completa inicial da caulinita e orientação dos eixos para referência.



Para reduzir ao máximo o número de átomos do cluster mostrado na Figura 07, foi escolhida a seção finita inicial abaixo, na qual se conserva de cada lamela apenas a faixa de átomos que estará mais próxima às moléculas intercaladas.

Figura 09. Seção finita escolhida em vistas diferentes após retirada de átomos.



4.3. Adição de átomos de hidrogênio para fechamento de valência.

São necessárias algumas etapas antes de inserirmos, na região interlamelar, o intercalato. A primeira delas é o tratamento da valência no *cluster*. Então, nos átomos de oxigênio periféricos da caulinita, adicionou-se um ou dois átomos de hidrogênio para que a média das valências de todos os átomos de oxigênios fosse (-2) . Com isso, a estrutura adquire carga zero, respeitando a característica natural do material e deve assumir configuração de camada fechada (multiplicidade singleto).

A seção finita escolhida até agora possui, como visto, duas regiões distintas. Uma delas é o anel no qual constam seis silícios ligados cada um a quatro átomos de oxigênio, caracterizando uma estrutura aproximadamente tetraédrica com silícios com carga $+4$ e oxigênios com carga -2 . Depois da adição de doze átomos de hidrogênio, o anel obteve carga zero. Entretanto, no caso da outra região, o alumínio contribui com valência $+1/2$ para cada átomo de oxigênio ao seu redor, o que faz com que os átomos de oxigênio nas bordas da seção tenham valência fracionária. Se adicionarmos apenas um átomo de hidrogênio de carga $+1$ nos átomos de oxigênios, o somatório das cargas deste anel não seria zero, pois cada oxigênio possuiria valência $-1,5$. Pode-se sanar este problema pela adição de dois átomos de hidrogênio em metade do número de átomos de oxigênio presentes nesta região. Na outra metade, adiciona-se apenas 1. Assim, a média das cargas de todos os oxigênios torna-se -2 , e a estrutura adquire, enfim, carga zero.

Se analisarmos a figura 01, notamos que existem na folha de alumínio alguns átomos de hidrogênio naturais da caulinita. Tais átomos foram mantidos e, naqueles átomos de oxigênio terminais, foram adicionados dois átomos de hidrogênio. É possível notar pela Figura 07 que nenhum átomo de hidrogênio foi adicionado aos átomos de oxigênio residentes na região interlamelar. Se tal procedimento fosse adotado, a molécula a ser inserida estaria num ambiente químico diferente daquele intrínseco à caulinita e, provavelmente, isso afetaria a posição final de otimização e, conseqüentemente, as frequências de vibração das hidroxilas a serem determinadas também sofreriam alterações.

Depois de alocarmos os átomos de hidrogênio na estrutura, foi necessária a otimização dos mesmos com o programa Gaussian 98W⁵⁴, para que a energia do sistema fosse minimizada. Entretanto, não se pode otimizar a estrutura inteira e sim, apenas os átomos de hidrogênio adicionados, caso contrário o *cluster* perderia a conformidade com a estrutura cristalina. Então, utilizamos a otimização parcial cujo *input* é “# rhf (tipo de base) Popt” no caso de *ab initio* ou “# (tipo de cálculo semi-empírico) Popt” no programa Gaussian 98W⁵⁴. Então, somente as posições dos átomos de hidrogênio adicionados são otimizados. Os cálculos *ab initio* foram realizados com conjuntos de base 6-31G e 6-31G(d) e os semi-empíricos foram PM3 e AM1.

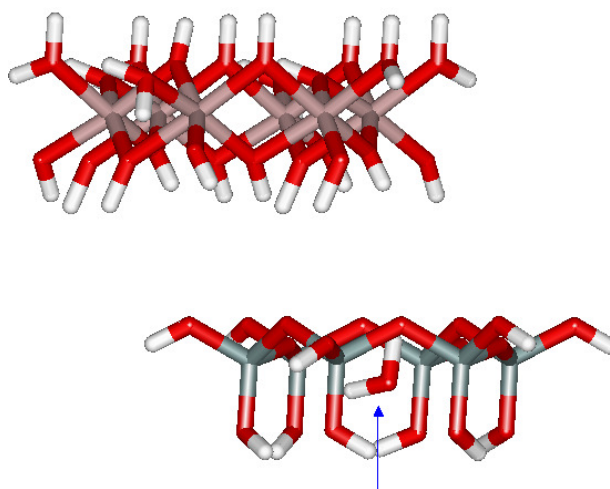
4.4. Inserção de uma molécula de água entre as lamelas da caulinita.

A distância entre as lamelas depois de inserida a molécula de água é diferente daquela na caulinita desidratada. Então, o dado experimental de distância basal interlamelar hidratada foi respeitado e tem valor igual a 0,844 nm²⁰ (a caulinita pura possui distância basal interlamelar de 0,717 nm)²⁰. Esta alteração foi computada nas coordenadas Cartesianas da estrutura. Ou seja, um acréscimo de 0,127 nm na distância entre as lamelas foi realizado ao longo do eixo z.

Depois destas etapas de preparação do *cluster*, inseriu-se H₂O entre as lamelas. Prepararam-se sete geometrias de partida diferentes colocando-se a molécula em posições correspondentes à formação de pontes de hidrogênio com uma superfície interna ou outra da caulinita. Cálculos semi-empíricos e *ab initio* de otimização de geometria foram realizados com os mesmos conjuntos de base que foram utilizados para otimização da posição dos átomos de hidrogênio de fechamento de valência. A geometria de equilíbrio da água foi obtida nos cálculos que serão comentados no tópico 5.1 e os átomos da caulinita foram mantidos fixos pela opção POPT (partial optimization) no *input* do programa Gaussian 98W⁵⁴.

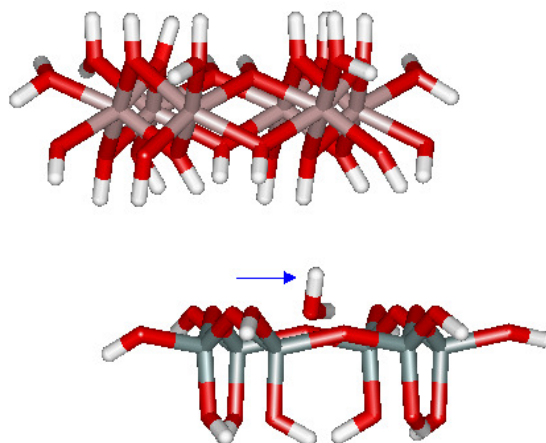
Entretanto, notou-se que a molécula de água inserida estava ultrapassando o limite lamelar de silício à medida que a complexidade do cálculo aumentava, devido a ausência da folha de alumínio conectados à folha de silícios que impedem a entrada da molécula de água. A figura abaixo mostra a posição final da molécula de água com cálculo *ab initio* com base 6-31G(d) com o programa Gaussian 98W⁵⁴:

Figura 10. Seção finita inicial com geometria de equilíbrio da molécula de água com RHF/ 6-31G(d):



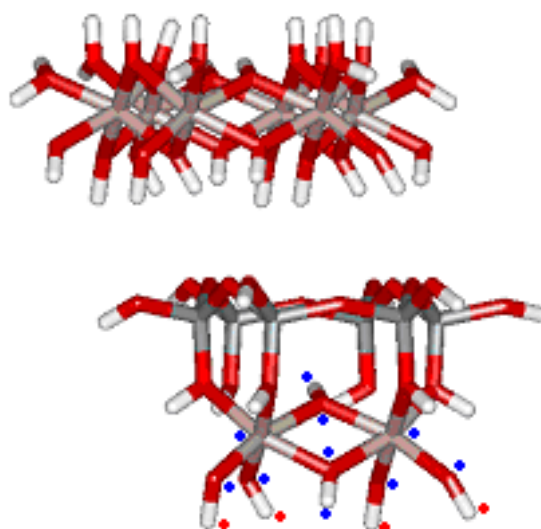
A figura abaixo mostra a posição final da otimização da molécula de água num cálculo semi-empírico PM3 com o programa Gaussian 98W⁵⁴, caso em que a água não ultrapassa o limite do anel de silício:

Figura 11. Seção finita inicial com geometria de equilíbrio da molécula de água com RHF/PM3:



Deste modo, foi necessário recomençar os cálculos com uma estrutura lamelar mais completa, ou seja, fechando o anel de silícios (cinza) com os átomos de alumínio e oxigênio, que naturalmente estariam na lamela. Os pontos em azul na figura abaixo simbolizam os átomos que foram adicionados e os pontos em vermelho indicam os átomos de hidrogênio que foram adicionados para fechamento de valência e com posição posteriormente otimizada.

Figura 12. Nova seção finita escolhida para a caulinita, com indicação de novos átomos adicionados.



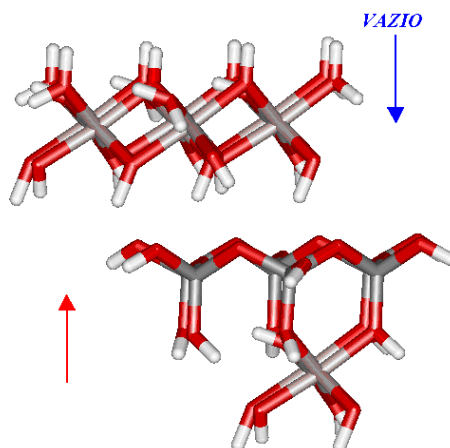
4.5. Nova seção finita e repetição dos cálculos

Assim, o trabalho foi reiniciado com uma seção finita diferente daquela proposta até agora. Todas as etapas já citadas neste trabalho seriam refeitas e a molécula de água inserida deveria ser otimizada com três métodos de cálculo (PM3, AM1 e RHF/6-31G) pelo programa Gaussian 98W⁵⁴ e com dois métodos (*ab initio* 6-31G e 6-31G(d)) com o programa GAMESS⁶⁶. Este foi adotado devido a necessidade de mais desempenho computacional, já que o programa GAMESS é instalado no *cluster* de computadores *Athlon* 64 Bits monoprocessadas com 2 Gigabytes de memória RAM do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Entretanto, após a conclusão dos cálculos semi-empíricos de otimização do intercalato, percebeu-se que havia regiões na seção finita, na qual a água inserida não teria influência de pelo menos uma das folhas do *cluster*. Esse fato possivelmente acarretaria em

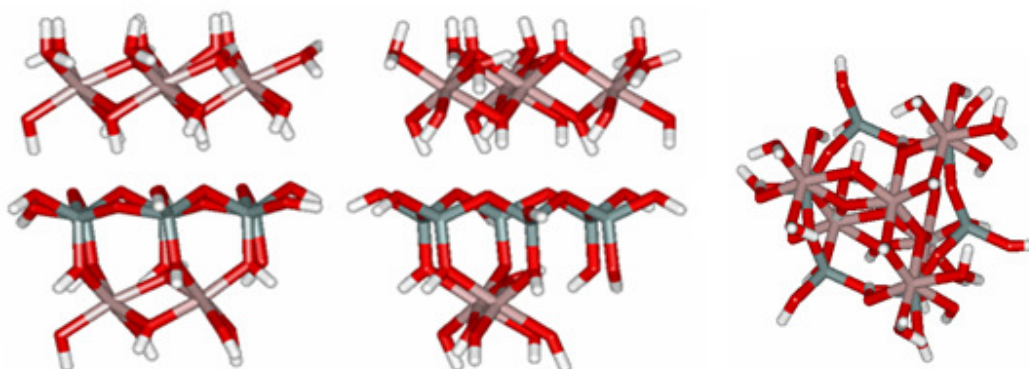
interações diferentes da água com as folhas e, assim, o cálculo de otimização da geometria seria influenciado, já que o cluster natural na caulinita não possui esta região vazia. A figura 12 mostra o cluster seccionado com o movimento da estrutura no sentido anti-horário no plano xy, destacando o problema:

Figura 13. Segunda seção finita escolhida e a indicação do problema encontrado.



Átomos foram adicionados e também removidos da folha de alumínio a fim de sanar o problema do espaço vazio da região interlamelar. Todas as etapas citadas, desde a otimização dos átomos de hidrogênio adicionados para fechamento de valências, até o acréscimo na abertura da lamela em $0,127 \text{ nm}^{20}$ foram novamente realizadas para a terceira e última seção finita escolhida. Na figura abaixo temos a visão da estrutura, ao longo do eixo z, onde se percebe que o anel de silícios fica coberto pela folha de alumínio:

Figura 14. Três vistas da seção finita definitiva escolhida:



4.6. Obtenção dos gradientes para determinação das frequências de vibração.

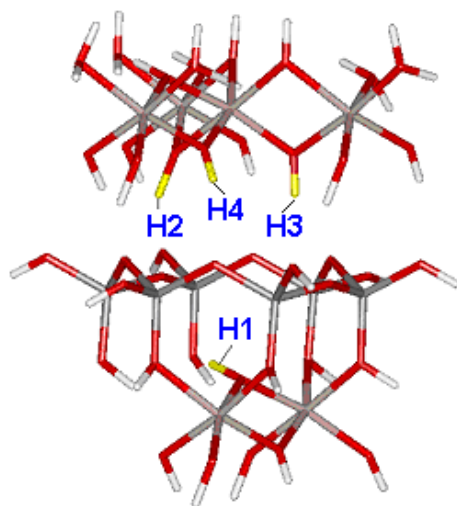
Realizou-se deslocamento de 0,05 Å nas coordenadas Cartesianas de cada átomo do intercalato, a fim de se obter os gradientes de energia fornecidos com base nessa mudança de posicionamento. Os cálculos semi-empíricos AM1 e PM3, assim como o *RHF/6-31G* foram realizados.

O deslocamento, entretanto, foi alterado de 0,05 para 0,001 Å após a realização dos cálculos iniciais, pois se verificou a presença de várias frequências iguais a zero no resultado. Logo, a repetição do procedimento acima foi necessária com o novo deslocamento.

4.7. Determinação das Frequências de Estiramento OH da Caulinita.

A caulinita possui em sua estrutura quatro diferentes tipos de átomos de hidrogênio. A partir de suas posições na figura abaixo, é possível notar que os outros átomos de hidrogênio são apenas réplicas dos indicados (fora aqueles adicionados para fechamento de valência):

Figura 15. Numeração dos átomos de hidrogênio do “cluster” escolhido para a caulinita.



Para a obtenção das frequências de estiramento OH é necessária a otimização da posição dos átomos de hidrogênio para obtenção de uma estrutura na qual a energia fosse minimizada. Então, fez-se a fixação de todas as coordenadas dos átomos da caulinita exceto aquelas dos átomos de hidrogênio, nomeados como H1, H2, H3 e H4. Cálculos de

otimização de posição para tais átomos foram feitos um de cada vez com a caulinita intercalada e não intercalada, para verificação das possíveis variações nas frequências na passagem de uma situação para outra.

Após o processo de otimização partiu-se para a obtenção de gradientes de energia com base em deslocamentos de 0,001 Å em cada uma das coordenadas dos átomos de hidrogênio H1, H2, H3 e H4. Assim, foi possível determinar as frequências de vibração dos mesmos com base novamente na resolução das equações matriciais de movimento (equação 7) para cada átomo de hidrogênio, de acordo com o mesmo procedimento utilizado na obtenção das frequências de vibração da molécula intercalada.

4.8. Montagem do espectro teórico.

Espectros de transmitância no infravermelho foram simulados assumindo-se um perfil Lorentziano para as bandas. Apresentamos abaixo a versão da função Lorentziana explicitando a área embaixo da curva, que é proporcional à intensidade da banda:

$$y = y_0 - \frac{2A}{\pi} \frac{\sqrt{\frac{2A}{\pi}}}{4(x - x_0)^2 + \frac{2A}{\pi r}} \quad (18)$$

em que y_0 corresponde a 100% de transmitância, A representa a intensidade da banda e x_0 a frequência do centro da banda.

Para que o perfil das bandas correspondesse o máximo possível ao experimental, introduzimos na equação um parâmetro correspondente à razão entre altura da banda e a largura (r). No espectro experimental da caulinita hidratada, esta razão tem valor médio seis, que foi então usado nas simulações. Assim, por exemplo, para a simulação da região de estiramento OH do espectro IR da caulinita hidratada, plota-se uma função que é a soma de seis funções Lorentzianas, quatro para os estiramentos OH da caulinita e duas para estiramentos OH da água.

5. Resultados e Discussão

5.1 Cálculos de otimização de geometria e frequências de vibração das moléculas de água e formamida isoladas.

Para que seja possível a análise das moléculas intercaladas na região interlamelar da caulinita, foram realizados cálculos de espectros vibracionais das moléculas isoladas de água e formamida. Os resultados de otimização para as moléculas citadas constam abaixo nas tabelas 03 e 04 respectivamente:

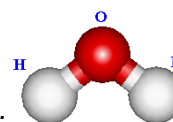


Tabela 03. Resultados de otimização da estrutura da molécula de H_2O :

Propriedade	AM1	PM3	6-31G	6-31G(d)	Experimental ⁶⁷
$R\ O-H\ (\text{\AA})$	0,961	0,951	0,950	0,947	0,9572
$\theta\ H-O-H\ (graus)$	103,5	107,7	111,6	105,5	104,56



Tabela 04. Resultados de otimização da estrutura da molécula de formamida:

Propriedade	AM1	PM3	6-31G	6-31G(d)	Experimental ⁶⁸
$R(1,2)\ (\text{\AA})$	1,243	1,217	1,220	1,193	1,210
$R(2,3)\ (\text{\AA})$	1,367	1,413	1,350	1,348	1,350
$R(2,4)\ (\text{\AA})$	1,114	1,102	1,081	1,091	1,090
$R(3,5)\ (\text{\AA})$	0,986	0,994	0,990	0,993	1,001
$R(3,6)\ (\text{\AA})$	0,990	0,996	0,993	0,995	1,001
$\theta\ (1,2,3)\ (graus)$	121,9	118,5	124,5	125,0	124,7
$\theta\ (1,2,4)\ (graus)$	123,1	123,5	121,4	122,3	122,5
$\theta\ (3,2,4)\ (graus)$	114,9	117,8	114,1	112,7	118,5
$\theta\ (2,3,5)\ (graus)$	121,2	114,4	121,9	121,8	120,0
$\theta\ (2,3,6)\ (graus)$	120,6	116,5	119,5	119,3	120,0
$\theta\ (5,3,6)\ (graus)$	118,2	113,0	118,7	118,9	121,6

Abaixo constam todos os dados obtidos em todos os tipos de cálculo para formamida e água (as duas moléculas a serem estudadas neste trabalho) e seus dados experimentais:

Tabela 05. Resultados de frequências (cm^{-1}) de vibração para água:

nº-simetr.	Nome	Experimental anarmônicas ⁶⁹	Experimental harmônicas ⁶⁹	6-31G*	6-31G	PM3	AM1
$\nu_3 - B2$	Estiramento OH anti-simétrico	3942	3756	4188	4145	3869	3505
$\nu_1 - A1$	Estiramento OH simétrico	3832	3657	4070	3988	3989	3584
$\nu_2 - A1$	Deformação angular	1649	1595	1827	1737	1741	1885

Tabela 06. Resultados de frequências (cm^{-1}) de vibração para formamida:

nº-simetr	Nome	Exp ^{*70,71}	6-31G*	6-31G	PM3	AM1
$\nu_1 - A'$	Estiramento NH anti-simétrico	3564	3974	3988	3426	3525
$\nu_2 - A'$	Estiramento NH simétrico	3439	3839	3845	3535	3558
$\nu_3 - A'$	Estiramento CH	2854	3215	3265	2916	3081
$\nu_4 - A'$	Estiramento CO	1754	1998	1889	1915	2003
$\nu_5 - A'$	Scissoring NH_2	1577	1789	1818	1654	1709
$\nu_6 - A'$	Bending CH no plano	1390	1563	1552	1131	1324
$\nu_7 - A'$	Estiramento CN	1258	1379	1400	1251	1482
$\nu_8 - A''$	Rocking NH_2	1046	1183	1180	940	990
$\nu_9 - A'$	Wagging CH	1021	1160	1180	1031	1133
$\nu_{10} - A''$	Torção NH_2	603	673	578	383	558
$\nu_{11} - A'$	Deform. angular OCN no plano	581	618	619	494	538
$\nu_{12} - A''$	Wagging NH_2	289	105	737**	747	332

*não foram encontrados dados de frequências anarmônicas para a molécula de formamida.

**neste modo, apenas o átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio situado ao mesmo lado do átomo de oxigênio vibra.

A comparação entre os resultados observados e experimentais para a formamida permite concluir que a melhor metodologia empregada é a semi-empírica (AM1 e PM3), por mais que os cálculos *ab initio* tenham fornecido bons resultados para algumas bandas, principalmente para aquelas referentes aos modos ν_1 , ν_7 e ν_9 . Notamos que o modo de vibração ν_{12} dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio está com valor muito baixo para

a metodologia *ab initio* com função de base 6-31G(d) quando comparado com o resultado experimental. Para os semi-empíricos AM1 e PM3 e para o *ab initio* 6-31G este valor foi mais alto.

Notamos que há um problema de ordenação em energia dos modos de estiramento simétrico e antissimétrico NH nos resultados AM1 e PM3, que indicam o modo simétrico como o de frequência mais alta.

Para a molécula de água os cálculos semi-empíricos renderam resultados mais próximos aos dados experimentais de frequências harmônicas. As frequências anarmônicas são melhores do que as harmônicas quando comparam-se estas com resultados *ab initio*. A metodologia PM3 é aquela com maior proximidade aos resultados experimentais. Entretanto, assim como para a formamida, ocorre uma inversão dos valores de frequências dos modos de vibração de estiramentos simétrico e anti-simétrico para os resultados AM1 e PM3 para esta molécula. Enquanto os resultados experimentais e teóricos *ab initio* fornecem o modo anti-simétrico (ν_3) como o de mais alta frequência de estiramento, os métodos semi-empíricos colocam o estiramento simétrico (ν_1) como a vibração de frequência mais alta.

5.2 Análise da estabilidade do *cluster* escolhido.

Como as posições dos átomos do *cluster* escolhido para a caulinita são mantidas fixas nos valores experimentais em todos os cálculos neste trabalho, energias calculadas por qualquer método teórico não refletem uma estabilidade máxima para o sistema. Todavia podemos verificar se o *cluster* reproduz a estabilidade gerada pela aproximação das lamelas na caulinita, avaliando o comportamento da energia calculada teoricamente em função da distância interlamelar.

Foram realizados cálculos semi-empíricos AM1 e PM3 para 16 distâncias interlamelares diferentes e para o *ab initio* com conjunto de base 6-31G foram estudadas 15 distâncias. Os resultados das energias em função das distâncias são mostrados nos gráficos abaixo. A seta em vermelho indica a distância experimental da caulinita hidratada estável em 0,844 Å. A distância em 0 Å é aquela em que a caulinita encontra-se desidratada com distância basal 0,717 Å. As distâncias foram alteradas tanto no sentido do afastamento quanto no da aproximação das lamelas.

Figura 16 Gráfico de energia do cluster de caulinita com metodologia AM1.

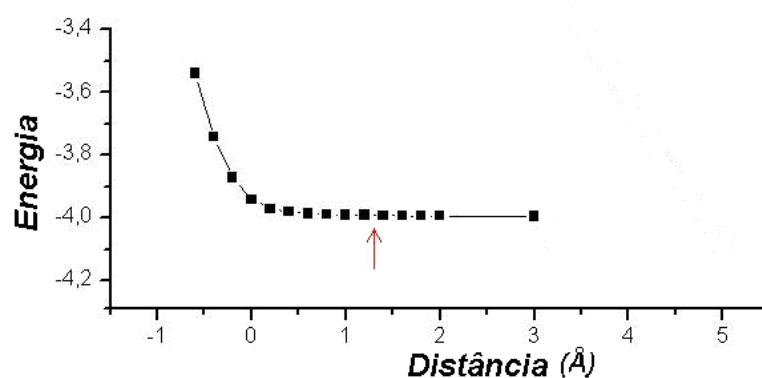


Figura 17 Gráfico de energia do cluster de caulinita com metodologia PM3.

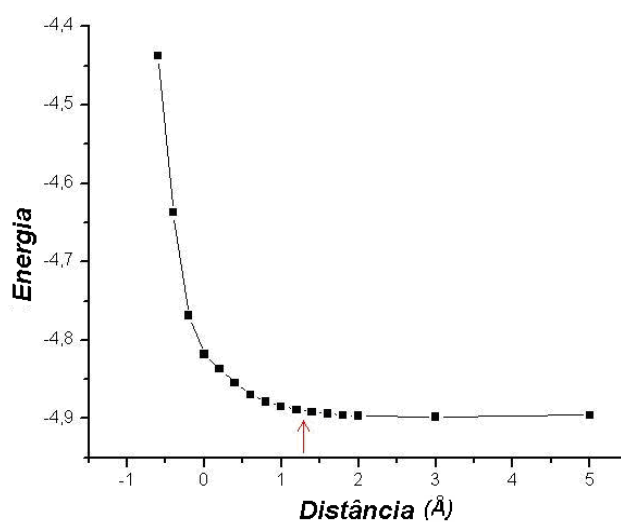
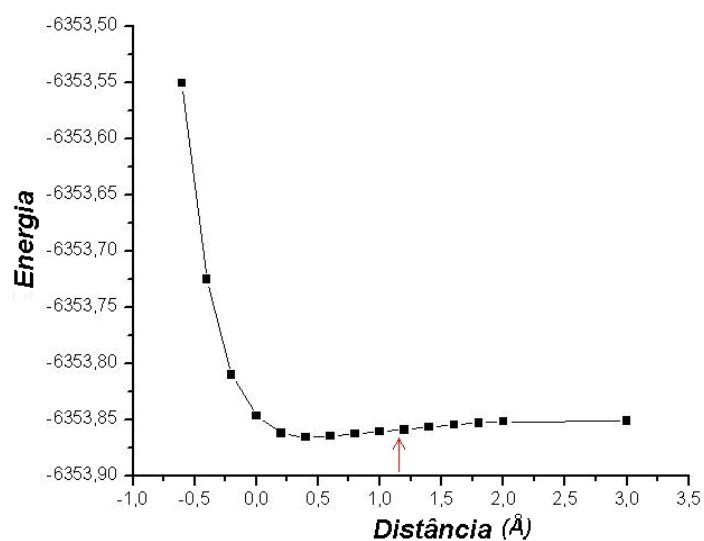


Figura 18. Gráfico de energia do cluster de caulinita com metodologia RHF/ 6-31G.



Em todos os casos nota-se que houve aumento na energia quando ocorre aproximação das lamelas. Entretanto, o comportamento de poço de energia com um mínimo foi visto apenas na metodologia *ab initio* 6-31G na distância em torno de 0,35 Å. A metodologia AM1 forneceu valores sempre decrescentes de energia quanto maior fosse a distância das lamelas. A metodologia PM3 mostrou decaimento energético até 3 Å e após isso ocorreu um leve aumento na energia. Formando um poço com fundo muito largo.

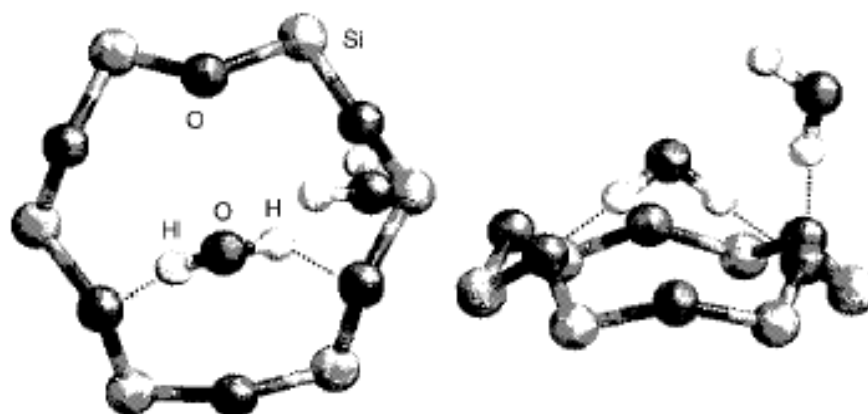
Os resultados sugerem que seja necessário aperfeiçoar o modelo de *cluster* para reprodução da estabilidade de duas lamelas contíguas. Isto poderia ser feito aumentando o número de átomos do *cluster* ou realizando uma otimização de sua geometria aonde se conservasse sua simetria, mas ambas alternativas resultariam computacionalmente muito custosas para as condições do presente trabalho.

5.3. Otimização de geometria da molécula de água inserida.

A água foi a primeira molécula a ser inserida no *cluster* finito da caulinita. As sete posições iniciais da molécula foram escolhidas de acordo com possíveis formações de pontes de hidrogênio da água com os grupos OH da folha de alumínio e oxigênios da folha de silícios.

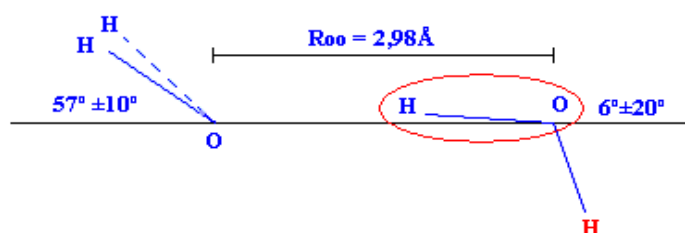
Cálculos envolvendo Dinâmica Molecular foram previamente realizados para caulinita com inserção de água por Smirnov e Bougeard⁴⁹. As geometrias finais da molécula de água nos cálculos realizados neste trabalho podem exemplificar posições de partida para a molécula de água. Abaixo segue uma figura com as posições mais prováveis da molécula de água segundo cálculos de Dinâmica Molecular:

Figura 19. Posição de equilíbrio da água segundo cálculos de Dinâmica Molecular de Smirnov e Bougeard⁴⁹.



Na figura, pode-se notar a formação de pontes de hidrogênio da água com a folha de silícios. As duas posições finais das moléculas inseridas mostradas acima serviram como base para duas das geometrias de partida referentes ao nosso trabalho. Outras três posições iniciais foram baseadas na formação de ligações com outros grupos OH e Si-O-Si da caulinita e as duas restantes inspiradas em Tunega *et al.*⁵⁰ com pontes de hidrogênio do intercalato com a folha octaédrica. Em um estudo de espectroscopia de microondas de vários dímeros de água substituídos isotopicamente, Odutola e Dyke⁷² determinaram que a distância ótima entre átomos de oxigênio para formação de ligação de hidrogênio entre dímeros de água (H₂O)₂ é de 2,98Å com ângulo entre o plano H-O-H e a ligação de hidrogênio de aproximadamente 57° de acordo com a figura abaixo:

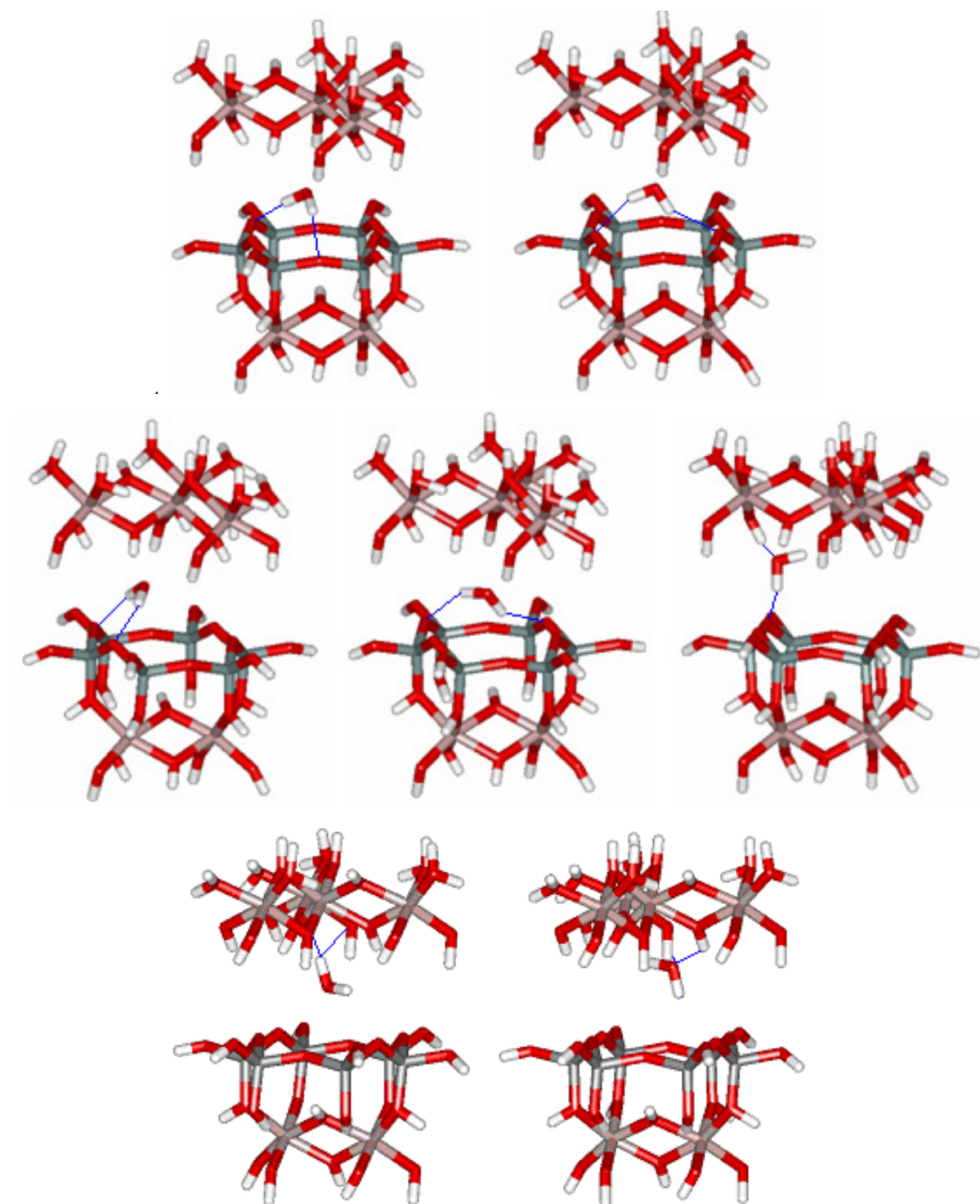
Figura 20. Geometria experimental do dímero de água de acordo com Odutola e Dyke⁷².



No presente trabalho, não há um dímero de água para formação de ponte de hidrogênio, mas estimativas da geometria de partida da molécula de água podem ser feitas analogamente à figura acima. Para simular a situação onde uma molécula de água faz pontes com a folha de alumínio, por exemplo, o grupo OH selecionado na figura acima é considerado pertencente à caulinita e o átomo de hidrogênio em vermelho corresponderia a um alumínio da folha. Então, com essa base, podem-se estimar posições iniciais da molécula de água de acordo com várias possíveis formações de pontes de hidrogênio com a caulinita.

A água foi devidamente inserida no espaço interlamelar com sete diferentes posições de partida. As figuras das sete geometrias iniciais do intercalato e as suas possíveis formações de pontes de hidrogênio são mostradas a seguir:

Figura 21. As sete geometrias iniciais propostas para a molécula de água inserida.



Cálculos em nível semi-empírico AM1, PM3 e *ab initio* 6-31G e 6-31G(d) com dois diferentes programas quântico-computacionais (Gaussian 98W⁵⁴ e GAMESS⁶⁶) foram realizados, com base nas geometrias iniciais fornecidas acima. Três cálculos com o

programa Gaussian 98W (sendo dois deles semi-empíricos AM1 e PM3 e um *ab initio* RHF/6-31G) e dois cálculos *ab initio* no programa GAMESS⁶⁶ (bases 6-31G e 6-31G(d)) foram realizados para a otimização da molécula de água entre as lamelas da seção.

5.5 Eficácia dos métodos AM1 e PM3 com relação a pontes de hidrogênio.

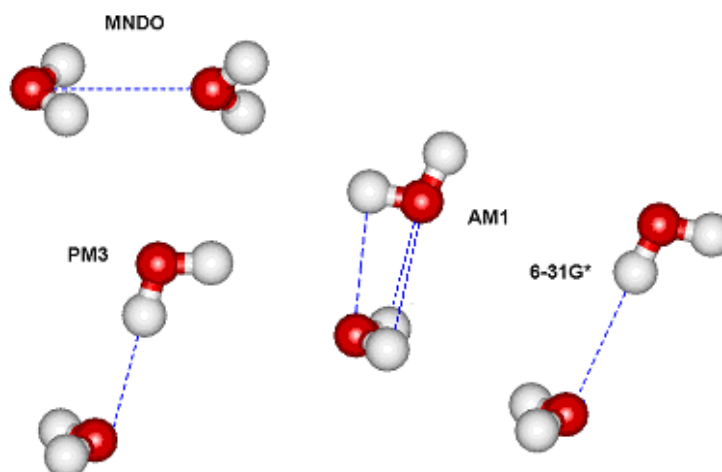
Muitos trabalhos analisando a eficácia de métodos semi-empíricos já foram realizados. Com relação a pontes de hidrogênio, um estudo com dímeros de água, amônia e alguns ácidos simples foi realizado por Buemi *et al.*⁷³ Com base em cálculos de energia de estabilização de conjuntos de moléculas potencialmente formadoras de pontes de hidrogênio, concluíram que o método MNDO não considera este tipo de ligação intermolecular, pois as energias de dímeros de água ou de ácidos foram iguais ou até maiores que a soma da energia de cada molécula isolada. Em contrapartida, o método AM1 forneceu energias indicativas de pontes de hidrogênio para os mesmo sistemas aplicados no caso anterior, entretanto ainda com valores subestimados em aproximadamente 50% quando comparados com experimentais. A distância X...H...Y tem valor experimental na faixa de 2,6 a 3,3 Å e esta não é reproduzida exatamente pelo AM1. Na maioria dos cálculos de otimização de geometria este valor oscilou de 3,1 a 3,7 Å. Para o dímero de água, porém, o valor 3,1 Å foi encontrado com RHF/AM1 e este é muito próximo do experimental que é de 2,976 Å.

Um estudo mais cuidadoso sobre o dímero de água foi, entretanto, realizado por Ventura *et al.*⁷⁴. Neste trabalho, otimizou-se a geometria do dímero em nível AM1 sem restrições de simetria, chegando-se a uma estrutura otimizada análoga à da figura 21 mas com angula O-H...O de aproximadamente 90°. Além desta ligação específica, aparece então mais uma ligação de hidrogênio bifurcada entre as moléculas, como mostrado na figura 21. Todavia os autores realizaram também cálculos para o trímero e o tetrâmero de água, obtendo geometrias de ligação de hidrogênio corretas. Concluíram então que o método AM1 tende a saturar todos os pares eletrônicos disponíveis com pontes de hidrogênio em um sistema, a não ser que o número de moléculas presentes torne isto impossível.

Stewart⁷⁵ testou o método PM3 para pontes de hidrogênio, calculando geometrias otimizadas e calores de dissociação para vários pares de moléculas. Para o dímero de água a energia da ligação de hidrogênio calculada é de 3,5 Kcal/mol, subestimando ainda o valor experimental (5,0 Kcal/mol), mas a geometria otimizada apresenta um ângulo O-H...O correto, quase linear. Um ângulo quase linear é também previsto com cálculos *ab initio* com

funções de base 6-31G*⁷⁶. Na Figura 21 são mostrados os diversos resultados de cálculos teóricos para o dímero de água.

Figura 22. Estruturas calculadas para dímeros de água nos métodos MNDO, AM1, PM3 e RHF/6-31G.



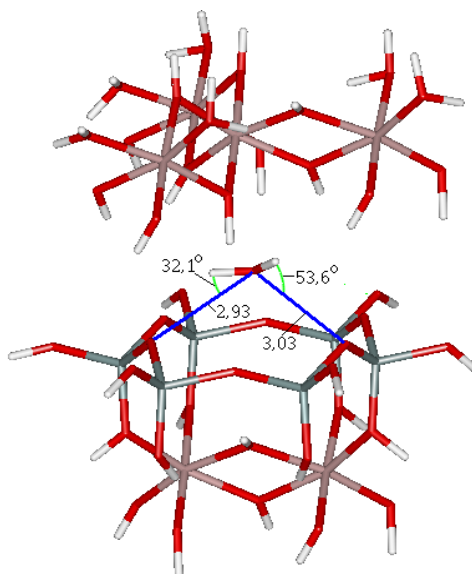
Os métodos semi-empíricos usados no presente trabalho são baseados no método *Modified Neglect of Diatomic Overlap (MNDO)*⁷⁷. O método AM1 (*Austin Model 1*) é um aperfeiçoamento do MNDO em que funções gaussianas atrativas e repulsivas são adicionadas aos termos de interação entre caroços atômicos, levando a um aumento no número de parâmetros. O método PM3 (*Parametric Method 3*) difere do AM1 no número fixo de gaussianas por elemento no termo de interação entre caroços atômicos e nos valores dos parâmetros.

O método MNDO já era parametrizado para átomos de Silício e Alumínio, mas o método AM1 só foi parametrizado para átomos de silício. Então, nossos cálculos utilizando metodologia AM1 utilizam parâmetros MNDO para átomos de alumínio e parâmetros AM1 para todos os outros átomos (C, H, O, Si e N).

5.3.1. Otimização AM1 da molécula de água inserida com o programa Gaussian 98W.

O resultado da otimização com semi-empírico RHF/AM1 não foi dependente do ponto de partida, ou seja, com qualquer uma das sete posições iniciais, a geometria de equilíbrio foi rigorosamente a mesma.

Figura 23. Geometria de equilíbrio AM1 para a molécula de água intercalada no cluster de caulinita.

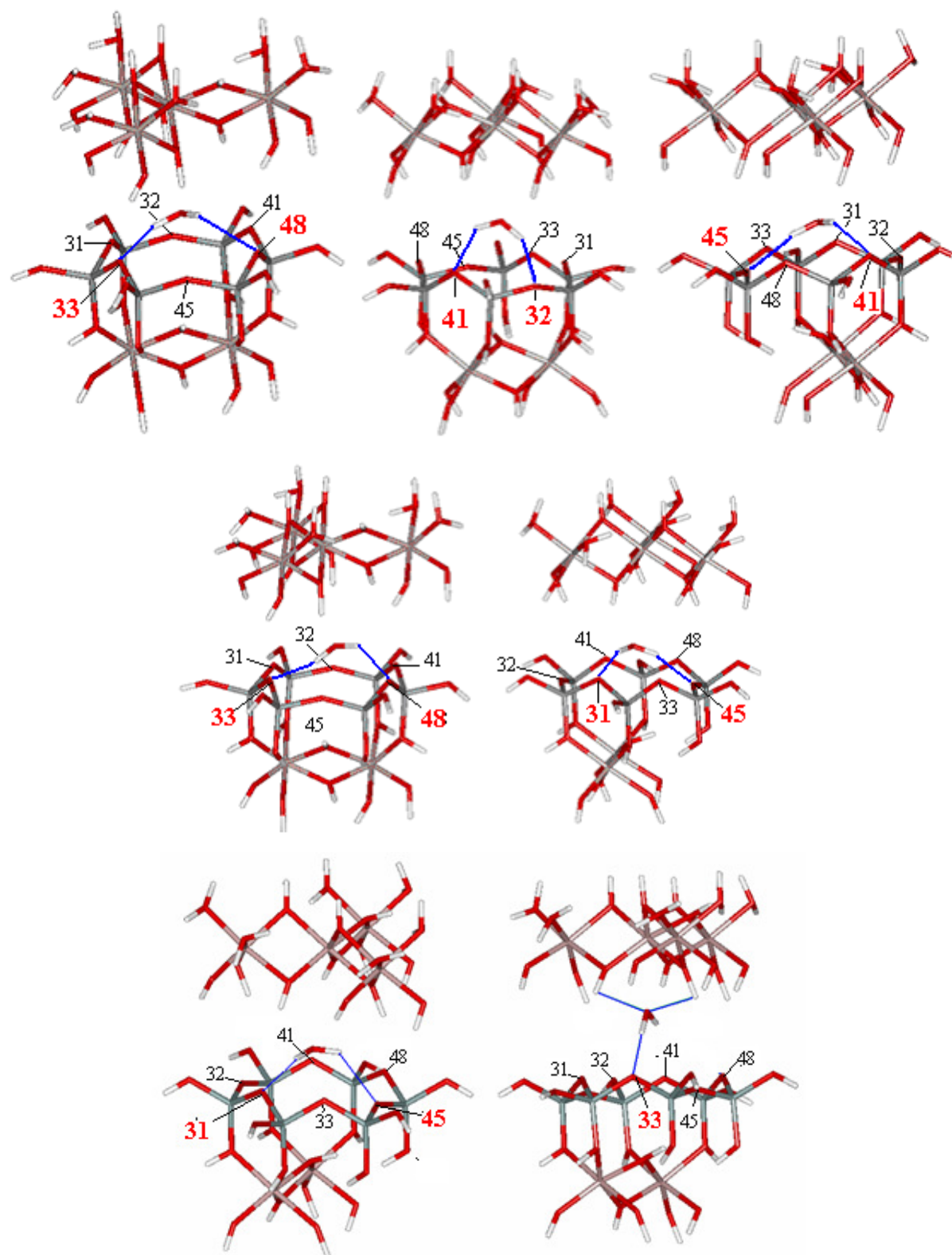


Na figura acima nota-se a formação de ligações de hidrogênio com os átomos de oxigênio da folha de silícios. A comparação das figuras 20 e 22 permite perceber que o átomo de oxigênio da água tende a se afastar dos grupos OH da folha de alumínio, contrariando as posições de partida. As distâncias de 2,581 e 2,176 Å entre o átomo de oxigênio da água e os átomos de oxigênios da folha de silícios, bem como o posicionamento da água na formação de ligação de hidrogênio estão em concordância com Odutola e Dyke⁷².

5.3.2. Otimização PM3 da molécula de água inserida com o programa Gaussian 98W.

Contrariando o resultado AM1, o cálculo PM3 forneceu uma posição otimizada diferente para cada uma das geometrias de partida. A maior interação da água foi novamente com a folha de silícios. Entretanto, para cada uma das geometrias de equilíbrio ocorreu a formação de pontes de hidrogênio com átomos de oxigênio diferentes da folha de silícios, com exceção da primeira e da quarta geometrias que concordam com o resultado AM1. Nestas duas últimas a posição final da molécula de água não foi exatamente a mesma que no caso AM1, mas as pontes de hidrogênio são formadas com os mesmos átomos de oxigênios em ambas metodologias semi-empíricas. As figuras a seguir trazem as geometrias otimizadas do método PM3:

Figura 24. Sete geometrias otimizadas RHF/PM3 para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



A tabela abaixo fornece as distâncias de ligação de hidrogênio entre água e átomo de oxigênio da folha de silícios e o número do átomo de oxigênio onde ocorre formação desta:

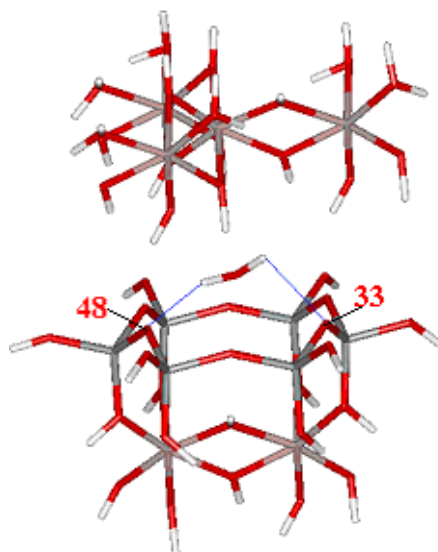
Tabela 07. Distância O---O e átomos de oxigênio participantes das pontes de hidrogênio entre a molécula de água e o cluster de caulinita.

<i>Geometria de Equilíbrio</i>	<i>Átomos de oxigênio participantes</i>	<i>Distância da ligação de hidrogênio (O - - - O) (Å)</i>
01	33 e 48	2,296 e 1,883
02	32 e 41	1,823 e 1,793
03	41 e 45	1,918 e 1,922
04	33 e 48	1,871 e 1,849
05	31 e 45	1,850 e 1,821
06	31 e 45	2,326 e 1,795
07	33	3,295 e 1,837

5.3.3. Otimização 6-31G da molécula de água inserida com o programa Gaussian 98W.

Assim como no método semi-empírico RHF/AM1, o resultado RHF/6-31G também forneceu uma geometria otimizada independente do ponto de partida. Deste modo, partindo de qualquer uma das sete geometrias propostas, a posição de equilíbrio da água foi a mesma:

Figura 25. Geometria RHF/6-31G de equilíbrio para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



Os átomos de oxigênio que participam da ponte de hidrogênio com a água são os denominados 33 e 48, em concordância com o resultado do método AM1 e com aquele das geometrias 01 e 04 do método PM3. A distância entre os oxigênios na ligação de hidrogênio é de 2,396 e 1,965 Å respectivamente. Cabe frisar que o tempo computacional para a realização da otimização foi de aproximadamente uma semana para cada geometria inicial proposta, enquanto que nos semi-empíricos a duração dos cálculos foi de, no máximo, 50 minutos. O cálculo RHF com base 6-31G(d) no programa Gaussian 98W⁵⁴ não foi realizado, pois o desempenho computacional não foi suficiente.

5.3.4. Otimização 6-31G da molécula de água inserida com o Programa GAMESS.

Como comentado acima, o desempenho computacional já não era suficiente, então, foi necessária a aprendizagem do programa GAMESS⁶⁶ que possui arquivos de entrada diferentes daqueles utilizados no Gaussian 98W⁵⁴. No Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná existe um *cluster* de computadores com o programa GAMESS⁶⁶ instalado, como já especificado anteriormente no tópico 4.5 deste trabalho. Como não possuímos licença para uso do programa Gaussian fora de nossos computadores pessoais, foi necessária essa mudança.

O problema encontrado logo no início do uso do GAMESS foi o de congelamento de coordenadas Cartesianas da caulinita. O objetivo, como já colocado, é otimizar apenas a molécula inserida entre as lamelas. Então, no *input*, deve-se acrescentar a linha de comando \$STATPT IFREEZ(1)=1, 2, 3, 4 que, por exemplo, indica que as coordenadas x, y e z do átomo 1 serão congeladas, assim como a coordenada x do átomo 2. Como são 101 átomos ao todo na estrutura e os 3 últimos átomos do *input* correspondem à molécula de água que não queremos congelar, então deve-se preencher a lista de 1 até 294, já que cada um dos 98 átomos possui três coordenadas Cartesianas x, y e z.

Todas as geometrias de equilíbrio fornecidas com base naquelas iniciais convergiram para a mesma posição final da água. Logo, o processo de otimização com esta função de base também é independente da posição de partida e o resultado coincidiu com aquele fornecido pelo Gaussian 98W⁵⁴ *ab initio* RHF/6-31G. Esse fato era esperado, já que o cálculo RHF/6-31G utiliza as mesmas funções de base em ambos os programas de cálculo.

As geometrias otimizadas em todos os métodos utilizados mostram maior tendência de formação de ligação de hidrogênio da água com a folha tetraédrica da caulinita, por mais que ligações do átomo de oxigênio do intercalato com grupos OH da folha octaédrica tenham sido observadas para a geometria 07 do método RHF/PM3. Esse resultado discorda daquele

encontrado por Tunega *et al.*⁵⁰ que relatam a camada octaédrica como aquela em que ocorrem o maior número de ligações de hidrogênio, sendo estas mais fortes que as observadas para a formação destas ligações com a folha tetraédrica. Entretanto, os resultados estão em razoável concordância com o trabalho de Smirnov e Bougeard⁴⁹ que relatam a formação de ligações de hidrogênio do intercalato com ambas as folhas, mas sendo a folha tetraédrica aquela com maior preferência na formação das pontes de hidrogênio.

5.4. Cálculos de Frequências de Vibração das Moléculas de Água e Formamida Inseridas.

No item 3 da Teoria deste trabalho, comentou-se o método indireto utilizado para determinação de frequências de vibração com base em diferenciação numérica de gradientes de energia, já que o programa Gaussian 98W⁵⁴ não fornece Hessianas parciais para estruturas moleculares. Então, com base neste método indireto, foram realizados deslocamentos na ordem de 0,05 Å para os três átomos da molécula de água inserida no *cluster*. Com os deslocamentos, é possível obter os gradientes de energia da estrutura deslocada em cada eixo cartesiano realizando uma nova otimização e finalizando o cálculo (comando *kill job*) logo após a primeira etapa do processo.

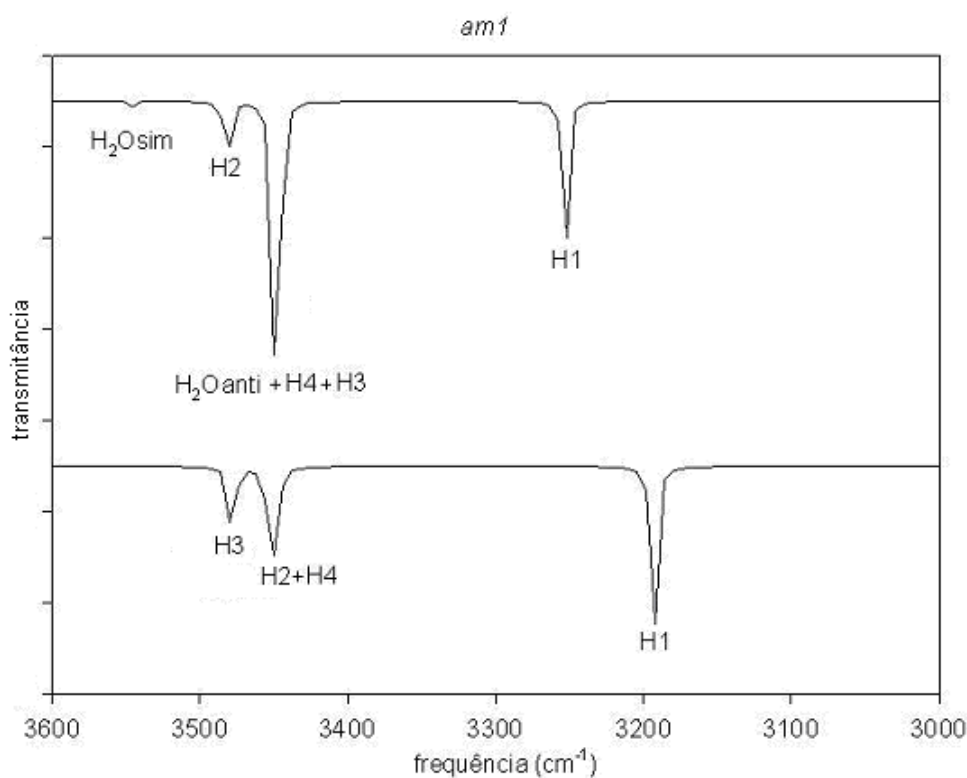
Para a molécula de água inserida, notou-se que algumas das frequências obtidas ao fim do processo descrito acima tinham valor zero. Após a otimização da geometria da água, a molécula encontra-se num poço de energia. Ao efetuar-se um deslocamento de apenas 0,05Å na posição de equilíbrio de cada um dos átomos envolvidos, a molécula aparentemente já sai do poço de energia, gerando elementos de Hessiana sem sentido. Assim, diminui-se o deslocamento para 0,001Å e repetiu-se o procedimento. Enfim, o uso desse deslocamento menor gerou frequências não nulas de acordo com o esperado.

Após a fixação do parâmetro de deslocamento em 0,001Å, obteve-se as frequências de vibração implementando a resolução por diagonalização da equação 07 no programa *Mathviews*⁷⁸.

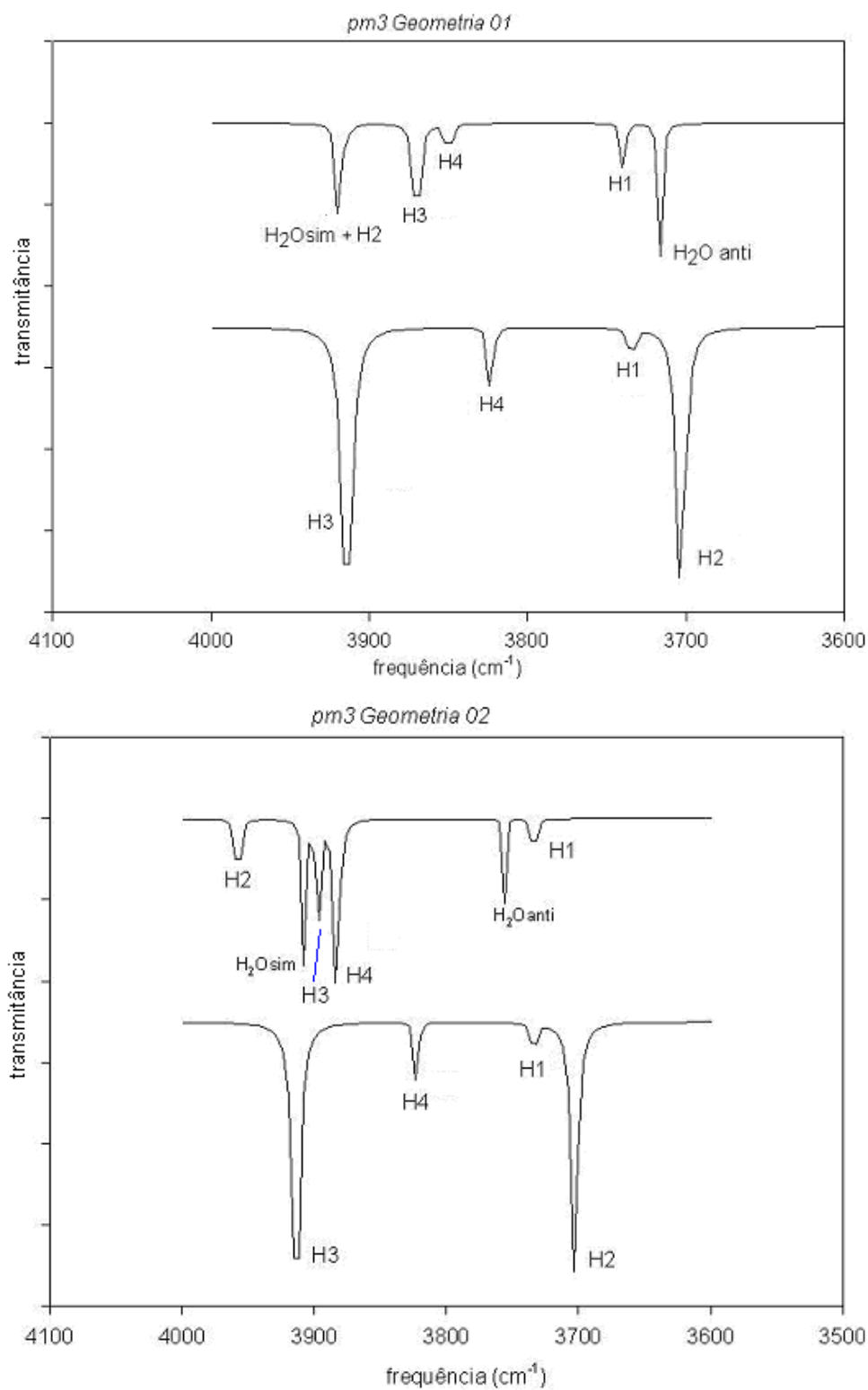
5.5. Espectros Vibracionais das Geometrias Otimizadas para a Molécula de Água.

A seguir são apresentados os espectros simulados na região do infravermelho, para cada uma das geometrias de equilíbrio nas metodologias *ab initio* RHF/6-31G e semi-empíricas RHF/AM1 e RHF/PM3 da molécula de água inserida. Para comparação da caulinita intercalada com a caulinita pura, os dois espectros correspondentes são mostrados na mesma figura: acima constam as bandas referentes a estiramentos OH da água e OH da caulinita hidratada e abaixo estão as bandas referentes aos estiramentos OH da caulinita pura. A transmitância em unidades arbitrárias está no eixo das ordenadas.

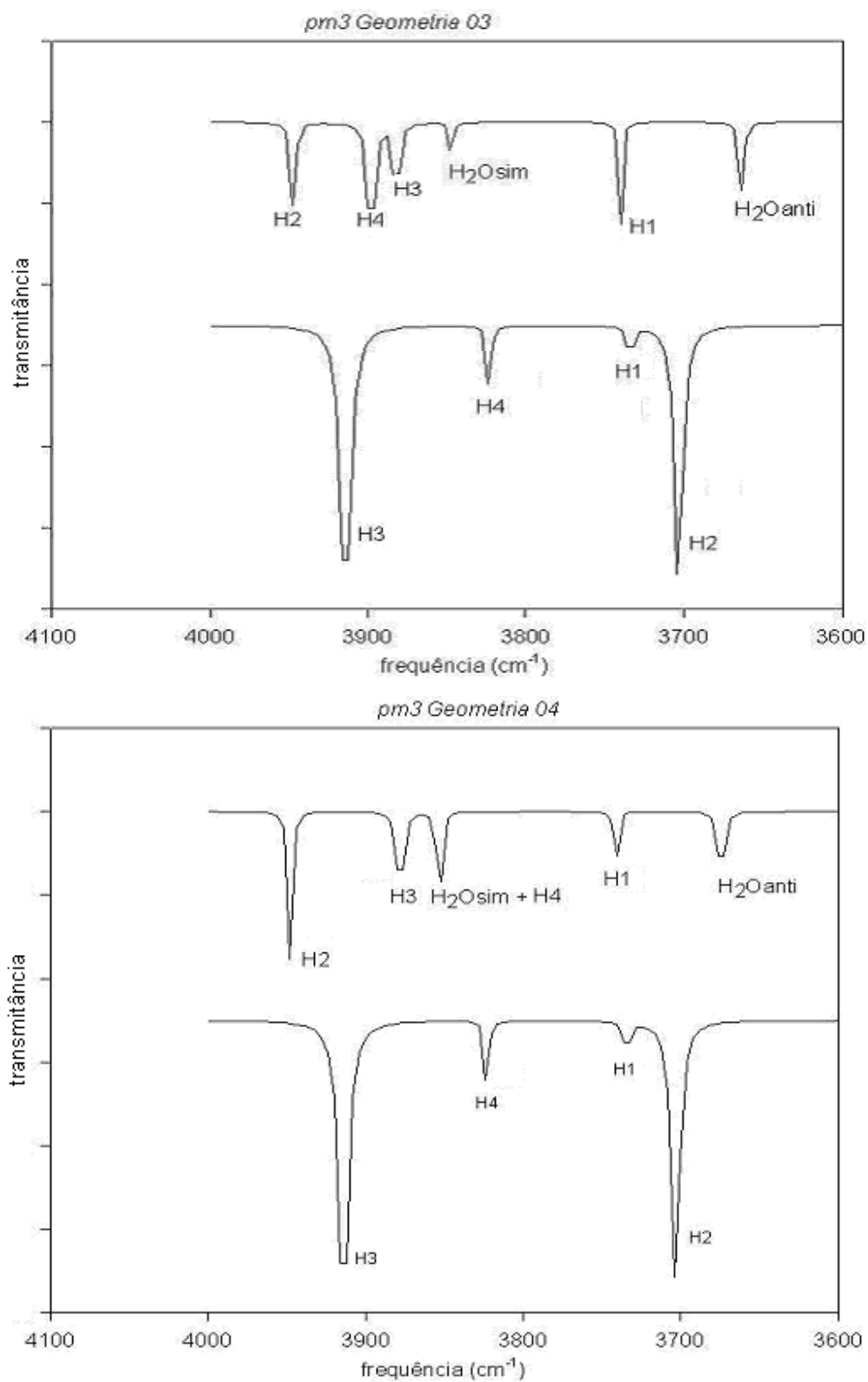
Figura 26. Espectro calculado em nível AM1 (geometria única) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



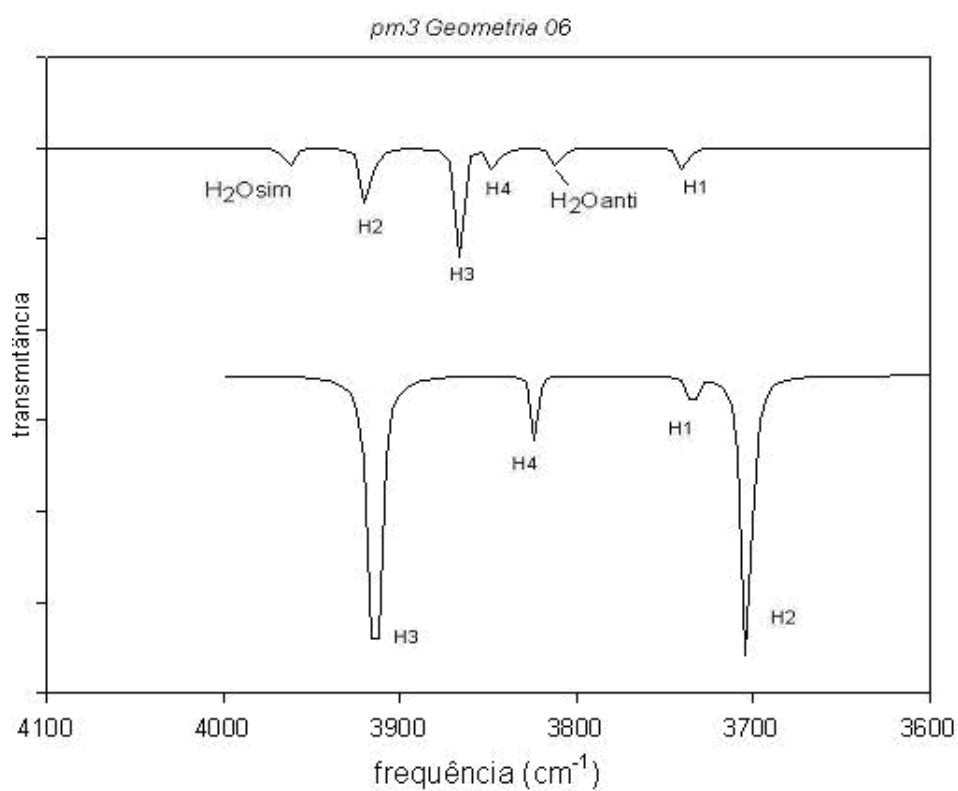
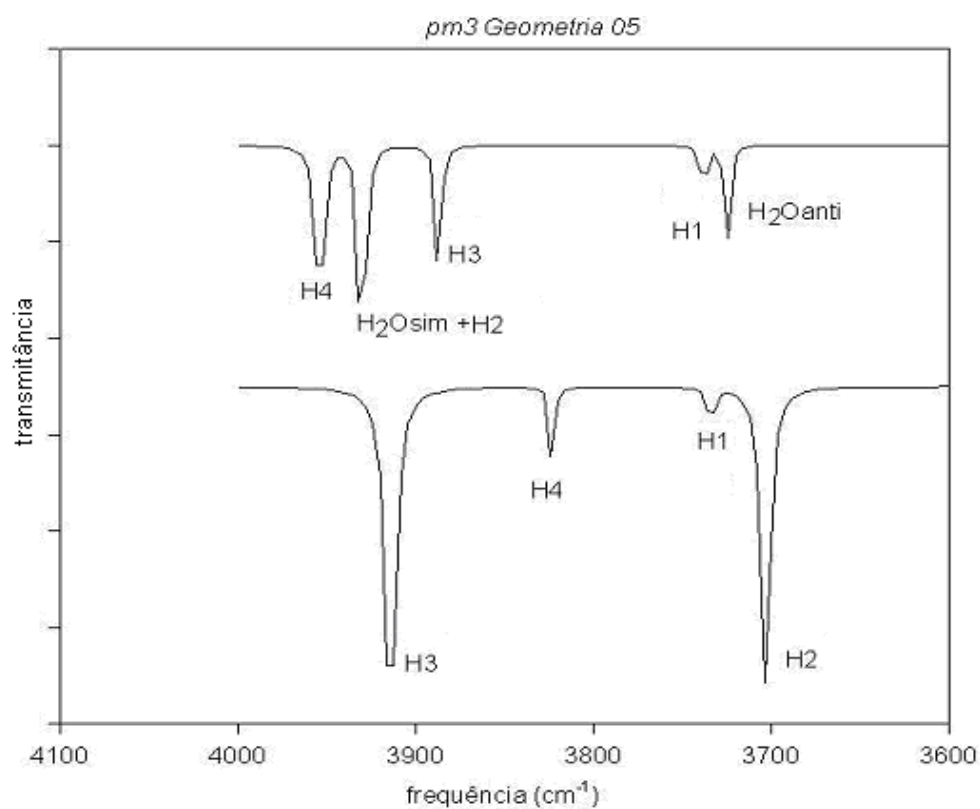
Figuras 27 e 28. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 01 e 02) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



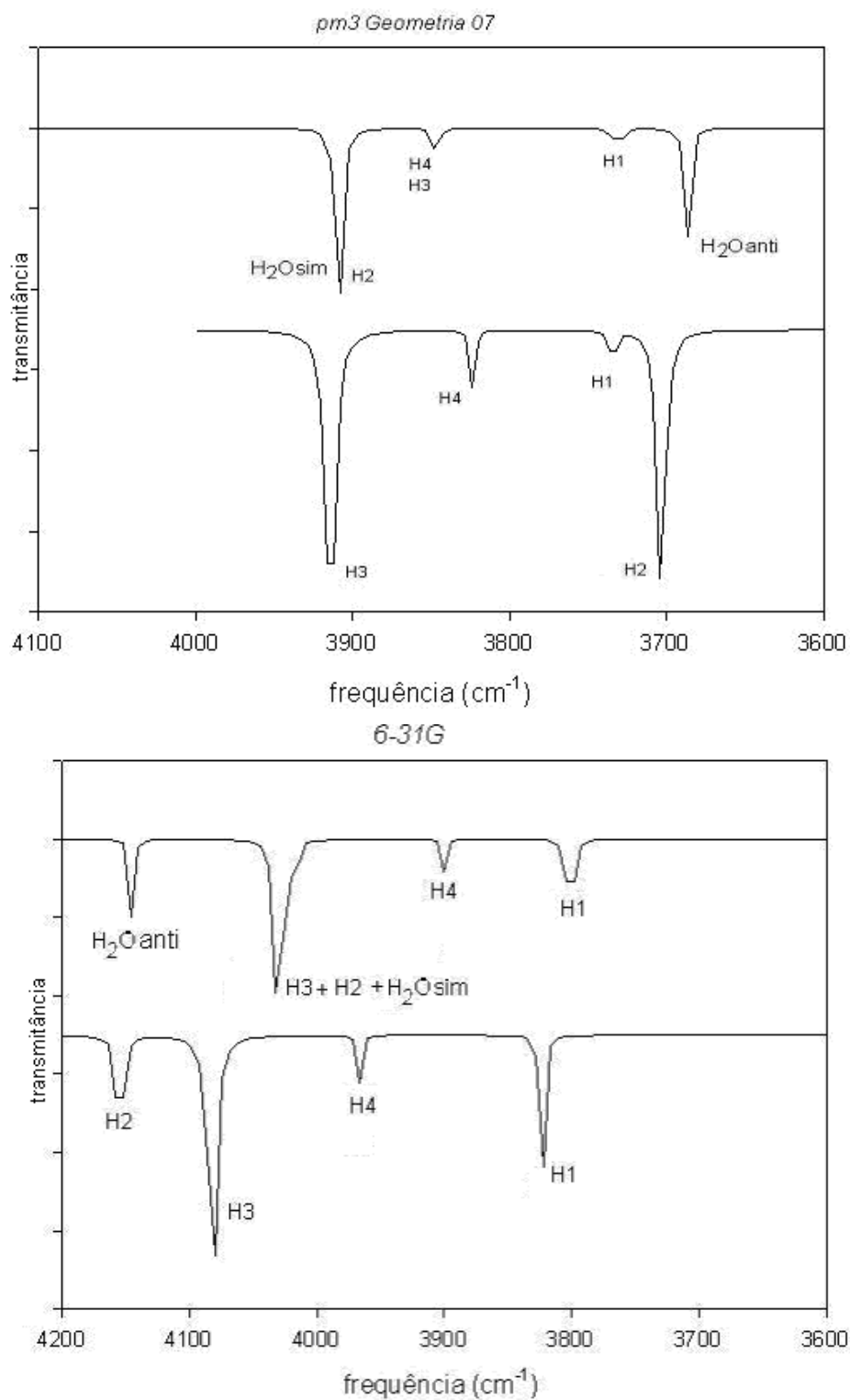
Figuras 29 e 30. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 03 e 04) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



Figuras 31 e 32. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 05 e 06) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



Figuras 33 e 34. Espectros calculados em nível PM3 (geometria 07 e 6-31G (geometria única)) para uma molécula de água intercalada em um cluster de caulinita.



5.5.1. Análise dos Espectros Vibracionais dos átomos de hidrogênio da Caulinita e da molécula de água inserida.

Quando a água é inserida no *cluster* da caulinita, espera-se que esta forme pontes de hidrogênio ou com os átomos de oxigênio dos anéis de silício ou com os grupos OH da folha de alumínio da caulinita. Logo, as frequências de estiramento da molécula teriam que ser menores do que aquelas na situação em que a água se encontra isolada. Para o modo de deformação angular (ν_2), entretanto, esperar-se-ia que a frequência fosse mais alta do que no caso da água gasosa isolada, justamente devido à formação de pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio e grupos OH da caulinita. Para a água gasosa os valores calculados para esse modo são 1736,8, 1740,6 e 1884,6 (RHF/6-31G, PM3 e AM1 respectivamente). Os resultados encontrados para cinco geometrias otimizadas em nível PM3 e aquela em nível RHF/6-31G mostram-se em concordância com esta previsão, para o modo (ν_2) quando comparamos os resultados da água intercalada com a água isolada (Tabela 05).

Tabela 08. Frequências de deformação angular da molécula de água inserida na caulinita:

Método/Geometria	Frequências (cm^{-1}) para (ν_2) da água
6-31G/ única	1793,1
PM3/ geometria 01	1742,2
PM3/ geometria 02	1878,5
PM3/ geometria 03	1748,5
PM3/ geometria 04	1788,0
PM3/ geometria 05	1749,3
PM3/ geometria 06	1709,3
PM3/ geometria 07	1721,3
AM1/ única	1870,1

Para os modos de estiramento OH, os resultados teóricos de frequências da molécula de água ficaram realmente mais baixos (espectros mostrados no tópico 5.4.) do que aquelas na situação em que a água encontra-se no estado gasoso isolada (Tabela 05), com exceção do estiramento OH anti-simétrico RHF/6-31G.

A análise das frequências de estiramento OH da molécula de água deve ser feita conjuntamente com os estiramentos OH da caulinita.

As frequências de vibração experimentais da caulinita hidratada são de 3695, 3667, 3650, 3619, 3598 e 3550 cm^{-1} . Segundo Wypych *et al.*²⁰ os dois últimos valores podem ser interpretados como referentes à água. Ao serem comparados os valores da água isolada no estado gasoso com estes valores experimentais, nota-se que as frequências da água intercalada são mais baixas, indicando a formação de pontes de hidrogênio.

Como as frequências em 3598 e 3550 cm^{-1} referem-se à água, então, aquelas em 3695, 3667, 3650 e 3619 cm^{-1} ²⁰ são correspondentes aos átomos de hidrogênio tanto da caulinita hidratada, quanto da pura, já que é relatado²⁰ que não há diferenciação das frequências nos dois casos. Entretanto, os resultados dos cálculos mostram que deveria haver diferenciação. Nos espectros simulados do tópico 5.5 nota-se que para todos os métodos de cálculo, o resultado encontrado para frequência de estiramento OH do átomo de hidrogênio três (H3) é mais baixo quando há presença da água inserida no *cluster*. Já para o método *RHF/ 6-31G* ocorre um abaixamento na frequência de estiramento de todos os grupos OH trabalhados da caulinita, quando há presença da molécula intercalada. O estiramento OH do átomo de hidrogênio interno H1 foi o que menos teve variação na frequência com adição de água no método *ab initio* 6-31G e em todas as geometrias de equilíbrio do semi-empírico PM3, já que esta hidroxila é a que possui menos exposição à região interlamelar na estrutura e a que menos sofre influência dos átomos de oxigênio do anel de silícios ou da água. Para a metodologia AM1 há um abaixamento na frequência de estiramento OH do átomo de hidrogênio 3 (H3) e aumento para H1 e H2, enquanto aquela referente ao grupo OH do H4 permanece praticamente com a mesma frequência. Os resultados de frequência da metodologia semi-empírica PM3 mostram que o átomo de hidrogênio interno (H1) sofre pouquíssima alteração de frequência de estiramento, enquanto é notado aumento significativo para o grupo OH do átomo de hidrogênio H4 e um grande aumento (na faixa de 215 a 255 cm^{-1} dependendo da geometria final) para o H2 em presença de água.

Quando a água é inserida na caulinita, as lamelas são afastadas em 0,127 nm, fazendo com que as pontes de hidrogênio formadas entre as lamelas tornem-se mais fracas, presumivelmente aumentando a frequência de vibração dos grupos OH do *cluster*. Examinando-se os resultados calculados, para alguns átomos de hidrogênio ocorre diminuição da frequência de vibração devido a uma possível interação mais significativa com a água intercalada, do que com a própria folha de silícios quando a caulinita está desidratada. Entretanto, alguns átomos de hidrogênio podem interagir menos com a molécula de água devido ao posicionamento mais afastado perante a molécula intercalada, com base na geometria final. Por exemplo, na caulinita pura o H2 forma pontes de

hidrogênio interlamelares relativamente fortes³⁷. Então, o H2 nas geometrias de equilíbrio advindas da metodologia PM3, como sofre pouca interação com a água (devido a maior distância em relação à molécula comparada com os outros átomos de hidrogênio estudados) e como sofre pouca interação com a folha de silícios devido ao afastamento da lamela, é esperado que ocorra um grande aumento na frequência de estiramento. Esta expectativa é confirmada pelos resultados PM3 e AM1, mas não no método *ab initio* 6-31G, para o qual ocorre um abaixamento na frequência de estiramento. Na tabela abaixo constam as distâncias entre os átomos de hidrogênio estudados dos grupos OH da superfície interna da caulinita com relação ao átomo de oxigênio da molécula de água inserida na região interlamelar do *cluster*:

Tabela 09. Distâncias entre os átomos de hidrogênio da superfície interna da caulinita e o átomo de oxigênio da água inserida.

Método/Geometria	Distância (Å) H2---O	Distância (Å) H3---O	Distância (Å) H4---O
PM3/geom01	3,15	2,76	2,74
PM3/geom02	4,00	2,79	2,04
PM3/geom03	3,50	2,90	2,70
PM3/geom04	2,80	3,01	2,71
PM3/geom05	3,09	2,96	2,76
PM3/geom06	3,26	2,86	2,59
PM3/geom07	1,95	1,92	2,67
AM1/única	2,80	2,58	2,40
6-31G/única	3,18	2,91	2,72

Na literatura²⁰ é relatado que a água intercalada possui frequências de estiramento OH mais baixas do que aquelas dos estiramentos dos átomos de hidrogênio da caulinita, enquanto que no presente trabalho as frequências calculadas para o intercalato se misturam com a dos átomos de hidrogênio de acordo com os espectros assinalados no tópico 5.4. Esse talvez seja um indício de que estas bandas vibracionais pudessem ser assinaladas à água adsorvida na superfície da caulinita, que teria espectro vibracional diferente daquele da água intercalada.

Variações nas frequências de estiramento da molécula de água inserida e dos grupos OH da caulinita podem ser evidências de formação ou rompimento de ligações de hidrogênio entre as espécies envolvidas. Entretanto, um abaixamento na frequência de estiramento é acompanhada por um aumento na intensidade da banda e esta pode ser tratada também

como fator preponderante na análise de ligações de hidrogênio. Este efeito é visto nos métodos semi-empíricos principalmente para o grupo OH2 da caulinita que, em todos os espectros, sofre aumento da frequência de estiramento e diminuição da intensidade da banda após intercalação de água, indicando rompimento de ligações de hidrogênio. Em geral para os outros grupos OH da caulinita, este comportamento não é evidenciado.

Nem o trabalho de Johnston *et al.*²⁹, tampouco os artigos citados por ele, trazem o assinalamento de bandas para os átomos de hidrogênio da caulinita chamados *externos* (referentes à superfície interna que, de acordo com a figura 14, seriam H2, H3 e H4). A maior discussão nos trabalhos relacionados a vibrações dos átomos de hidrogênio da caulinita é referente ao interno, numerado como H1 no presente projeto. Esperar-se-ia que a frequência de estiramento do átomo de hidrogênio interno (H1) da caulinita fosse mais alta que aquelas dos átomos de hidrogênio externos pela pouca influência dos átomos de oxigênio do anel de silícios. Assim, não formando pontes de hidrogênio, o H1 estaria mais livre e, conseqüentemente, sua frequência seria mais alta. Entretanto, o resultado encontrado não confere com esta suposição. Os resultados obtidos neste trabalho, em todos os métodos de cálculo apresentaram como de frequência mais baixa dentre os átomos de hidrogênio, o interno, com exceção do semi-empírico PM3 na ausência de água intercalada. Estes resultados encontram-se em concordância com os trabalhos de Johnston *et al.*²⁹, Castro e Martins³⁵ e Balan *et al.*³⁷.

Tabela 10. Frequências de estiramento OH da caulinita em vários trabalhos.

Trabalho	H1	Hex
<i>Benco et al.</i> ³⁹ (<i>ab initio</i> com Dinâmica Molecular)	3880	3740, 3750 e 3800
<i>Balan et al.</i> ³⁷ (<i>ab initio</i> DFT e GGA)	3618	3643, 3661 e 3685
<i>Castro e Martins</i> ³⁵ (<i>ab initio</i> 3-21G* e semi-empíricos AM1 e PM3)	3537, 3417 e 3814	3651, 3622 e 3575 3512, 3508 e 3511 3964, 3955 e 3957
<i>Johnston et al.</i> ²⁹ (<i>experimental</i> FTIR em monocristal de caulinita com polarização)	3620	3651, 3668 e 3696
<i>Wypych et al.</i> ²⁰ (<i>experimental</i> IR em rede de diodos)	3619	3650, 3667 e 3695
<i>Este trabalho</i> (<i>ab initio</i> 6-31G e semi-empíricos AM1 e PM3)	3823, 3193 e 3733	4155, 4082 e 3967 3452, 3478 e 3446 3703, 3914 e 3823

O H1 representa átomo de hidrogênio da hidroxila interna e H_{ex} hidroxilas da superfície interna.

Para explicar o comportamento da hidroxila OH1 em termos de pontes de hidrogênio, é necessário assumir que existam pontes formadas entre o átomo de hidrogênio H1 e átomos de oxigênio da própria lamela onde ele está, como fazem Benco *et al.*⁴⁰. Todavia, é possível perceber que os resultados de Benco *et al.* não conferem com os outros trabalhos, pois a frequência mais alta é associada ao estiramento da hidroxila interna. Benco *et al.*⁴⁰ ainda relata erroneamente que esse resultado é concordante com o trabalho de Johnston *et al.*²⁹, como descrito na introdução deste trabalho.

5.6 Otimização de geometria da molécula de formamida inserida.

Para a inserção da molécula de formamida na região interlamelar da caulinita, foi feito o afastamento das lamelas em 0,292 Å, já que para a caulinita pura a distância entre as lamelas é de 0,717 Å, enquanto a distância experimental com formamida é 1,009 Å. Cálculos semi-empíricos RHF AM1 e PM3 foram realizados.

Assim como na primeira parte do trabalho, referente à inserção de água na região interlamelar da caulinita, as geometrias de partidas da molécula de formamida foram baseadas em formações de ligações de hidrogênio desta molécula com os grupos OH e átomos de oxigênio da caulinita. Michalková *et al.*⁵¹, realizaram estudos de otimização de geometria da formamida com método B3LYP/3-21G* em um cluster definido de caulinita. Estimativas da geometria de partida desta molécula podem ser feitas com base nos resultados do trabalho de Michalková *et al.*⁵¹.

A geometria numerada como 05 na figura 35 foi planejada de acordo com a otimização de Michalková *et al.*⁵¹. As outras foram colocadas como se a molécula de formamida formasse pilares verticais entre as lamelas do cluster, como proposto por Frost *et al.*³¹ (mostrado na figura 34) no seu trabalho sobre espectroscopia no infravermelho e Raman deste sistema.

Figura 35. Modelo da estrutura da formamida inserida no cluster proposto por Frost et al.³¹:

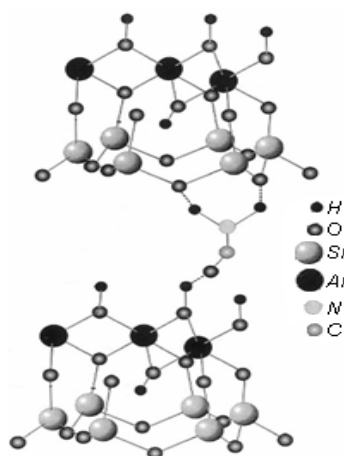
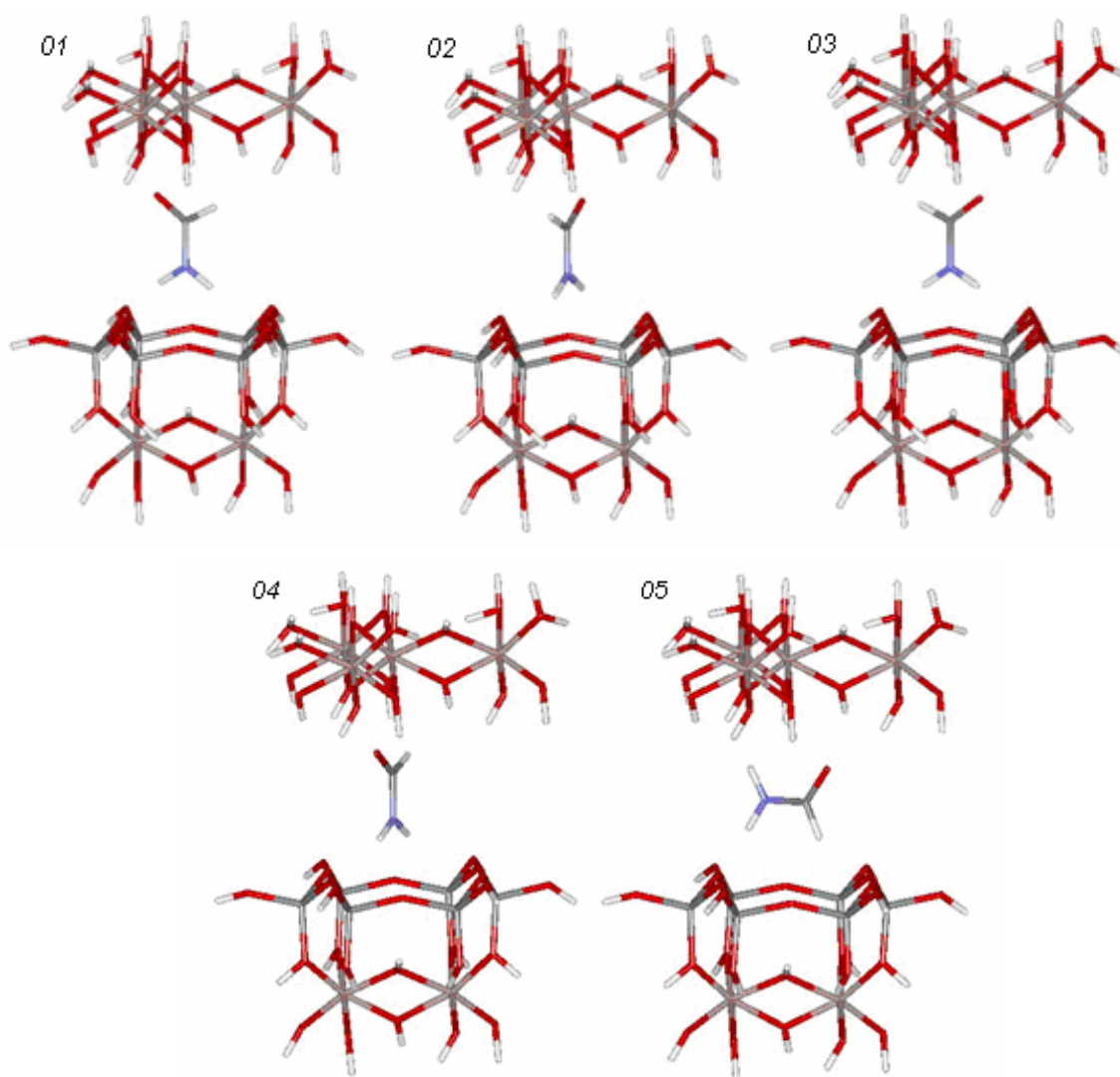


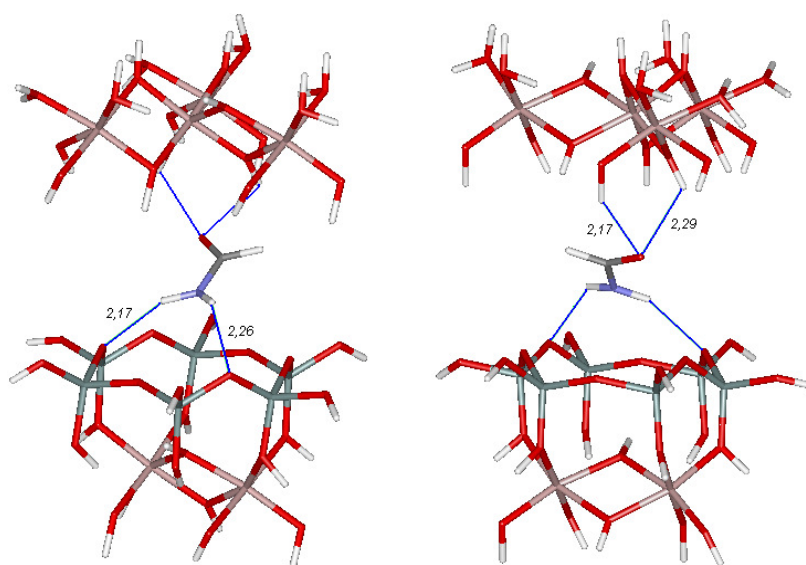
Figura 36. As cinco posições iniciais da molécula de formamida inserida no cluster de caulinita.



5.6.1 Otimização AM1 da molécula de formamida inserida com o programa Gaussian 98W.

Novamente para a metodologia AM1 todas as geometrias iniciais testadas convergiram para uma mesma geometria otimizada, ou seja, o resultado final é independente do ponto de partida. Ocorreram formações de quatro possíveis ligações de hidrogênio entre os átomos de hidrogênio do grupo NH_2 com os átomos de oxigênio da folha de silícios e entre o oxigênio da formamida com os grupos OH da folha de alumínio. A figura a seguir mostra duas vistas da geometria de equilíbrio AM1:

Figura 37. Duas vistas da estrutura otimizada RHF/AM1 da molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.



Embora a figura 34 (Frost *et al.*³¹) mostre uma ligação de hidrogênio para cada átomo de hidrogênio do grupo amida, o texto afirma que esta situação não é provável, devendo haver apenas uma ligação envolvendo um átomo de hidrogênio. Entretanto, a geometria RHF/AM1 permite supor a existência das duas ligações. A geometria otimizada parece corresponder à situação citada por Frost *et al.*³¹, mas com o plano da molécula visivelmente inclinado em relação à perpendicular às lamelas.

Este resultado não concorda com o previsto por Michalková *et al.*⁵¹, havendo uma diferença de orientação do plano molecular de aproximadamente 90° entre os dois resultados. Embora Michalková *et al.*⁵¹ tenham utilizado metodologia mais sofisticada (B3LYP/3-21G*) do que a semi-empírica, o espaço acima do anel de átomos de silício do

seu *cluster* está aberto. Como visto no tópico 4.4 para intercalação de água, isto pode resultar em interações não realistas intercalato/*cluster*.

5.6.2 Otimização PM3 da molécula de formamida inserida com o programa Gaussian 98W.

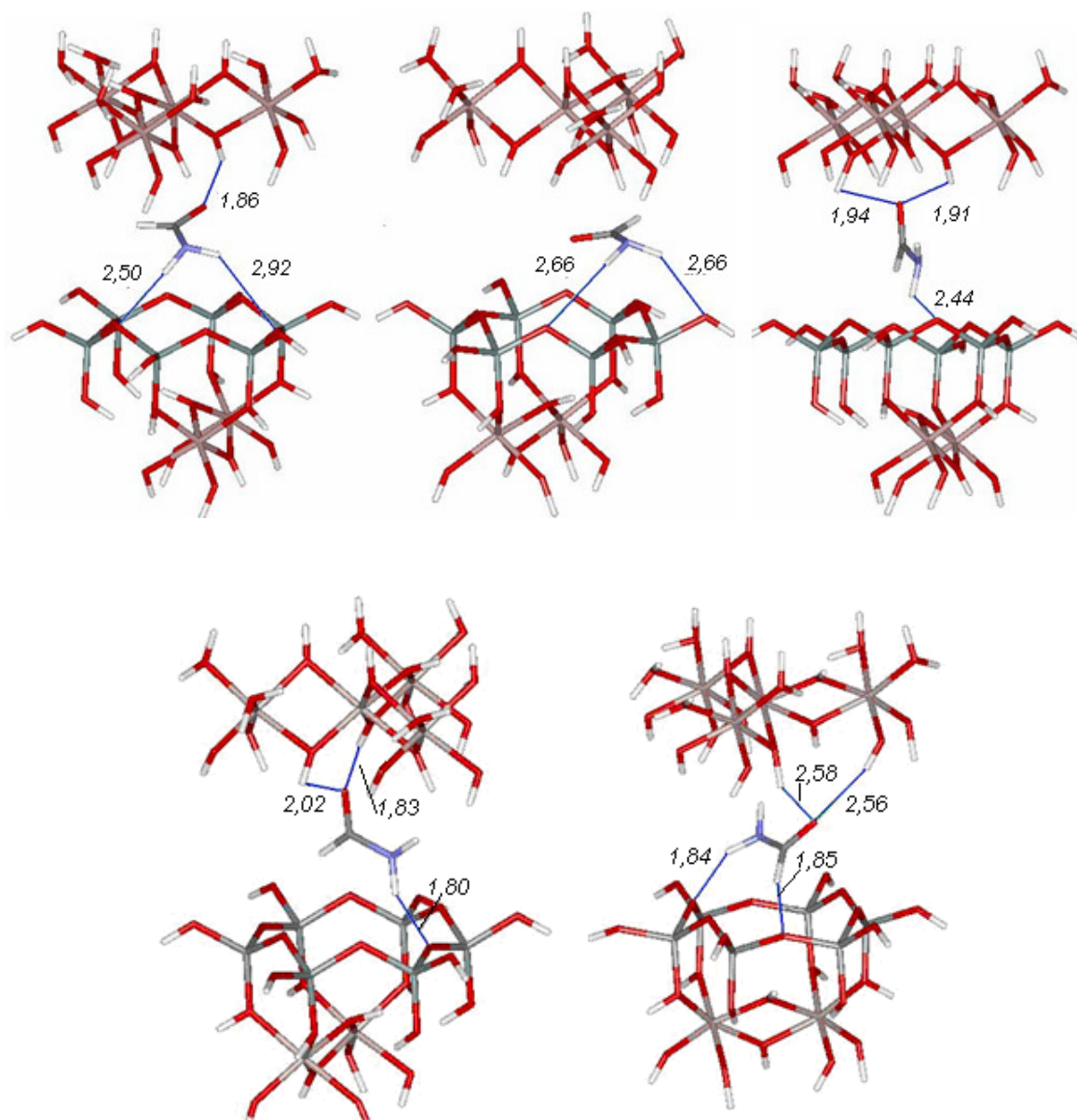
Para a metodologia RHF/PM3 o comportamento foi o mesmo em relação à inserção de água no cluster, ou seja, para cada uma das geometrias de partida testadas, obteve-se uma geometria otimizada diferente. Em todas as configurações de equilíbrio obtidas ocorrem possíveis ligações de hidrogênio com pelo menos um átomo de hidrogênio do grupo NH₂ da formamida com os átomos de oxigênio da folha de siloxano. A tabela abaixo mostra os átomos de oxigênio e de hidrogênios da caulinita que participam de ligações de hidrogênio com a molécula de formamida, em cada uma das geometrias estudadas. O átomo de hidrogênio do *cluster* mais participante em ligações de hidrogênio é o numerado como 3.

Tabela 11. Átomos de oxigênios e hidrogênios participantes das ligações de hidrogênio entre formamida e caulinita.

Geometria de Equilíbrio	Átomos de oxigênio da caulinita participantes	Átomos de Hidrogênio da caulinita participantes
AM1 (única)	48 e 33	3
PM3 01	32 e 48	3
PM3 02	50 e 33	-----
PM3 03	41	3 e 2
PM3 04	45	3 e 4
PM3 05	31	4 e 2

As geometrias de equilíbrio e as distâncias das possíveis ligações de hidrogênio constam na figuras a seguir:

Figura 38. As cinco geometrias otimizadas da formamida no cluster de caulinita pela metodologia PM3 e as distâncias de ligação de hidrogênio em ângstrons entre o oxigênio da formamida e o hidrogênio do grupo OH da caulinita..



As geometrias otimizadas 3, 4 e 5 para esta metodologia assemelham-se com o resultado proposto por Michalková *et al.*⁵¹ com um dos átomos de hidrogênio do grupo NH_2 formando ponte de hidrogênio com o anel de siloxano e o oxigênio interagindo com os

átomos de hidrogênio dos grupos OH da caulinita. Por mais que na geometria 5 ocorra uma inclinação em relação ao posicionamento proposto por Michalková *et al.*⁵¹, as interações matriz/intercalato continuam presentes e concordantes com a sua proposta. A geometria 01 RHF/PM3 aproxima-se do resultado de Frost *et al.*³¹, mesmo com o plano da molécula visivelmente inclinado em relação à perpendicular às lamelas. Frost *et al.* propõe uma espécie de pilar formado pelo intercalato com relação às lamelas do *cluster*, havendo formação de pontes de hidrogênio dos átomos de oxigênio do anel de silícios com o grupo NH₂ e o oxigênio do grupo CO da formamida interagindo com grupos OH da caulinita, situação observada na geometria 01 RHF/PM3 e naquela proveniente da metodologia RHF/AM1, como já citado.

5.7 Espectros Vibracionais das Geometrias Otimizadas para a Molécula de Formamida Inserida.

Neste tópico são examinados os espectros simulados na região do infravermelho, para cada uma das geometrias de equilíbrio nas metodologias semi-empíricas AM1 e PM3 para a molécula de formamida inserida. Da mesma forma que o item 5.5 deste trabalho, para comparação dos espectros da caulinita intercalada com formamida e da caulinita pura, as figuras são divididas em duas regiões: acima constam as bandas referentes a estiramentos NH da formamida inserida e estiramentos OH da caulinita na presença do intercalato, abaixo estão as bandas referentes aos estiramentos OH da caulinita pura. A transmitância em unidades arbitrárias está no eixo das ordenadas. Estimamos apenas a região do espectro que permite comparação com o único trecho relatado do espectro completo na figura 44 de Frost *et al.*³¹.

Figuras 39 e 40. Espectros calculados em nível AM1 (geometria única) e PM3 (geometria 01) para uma molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.

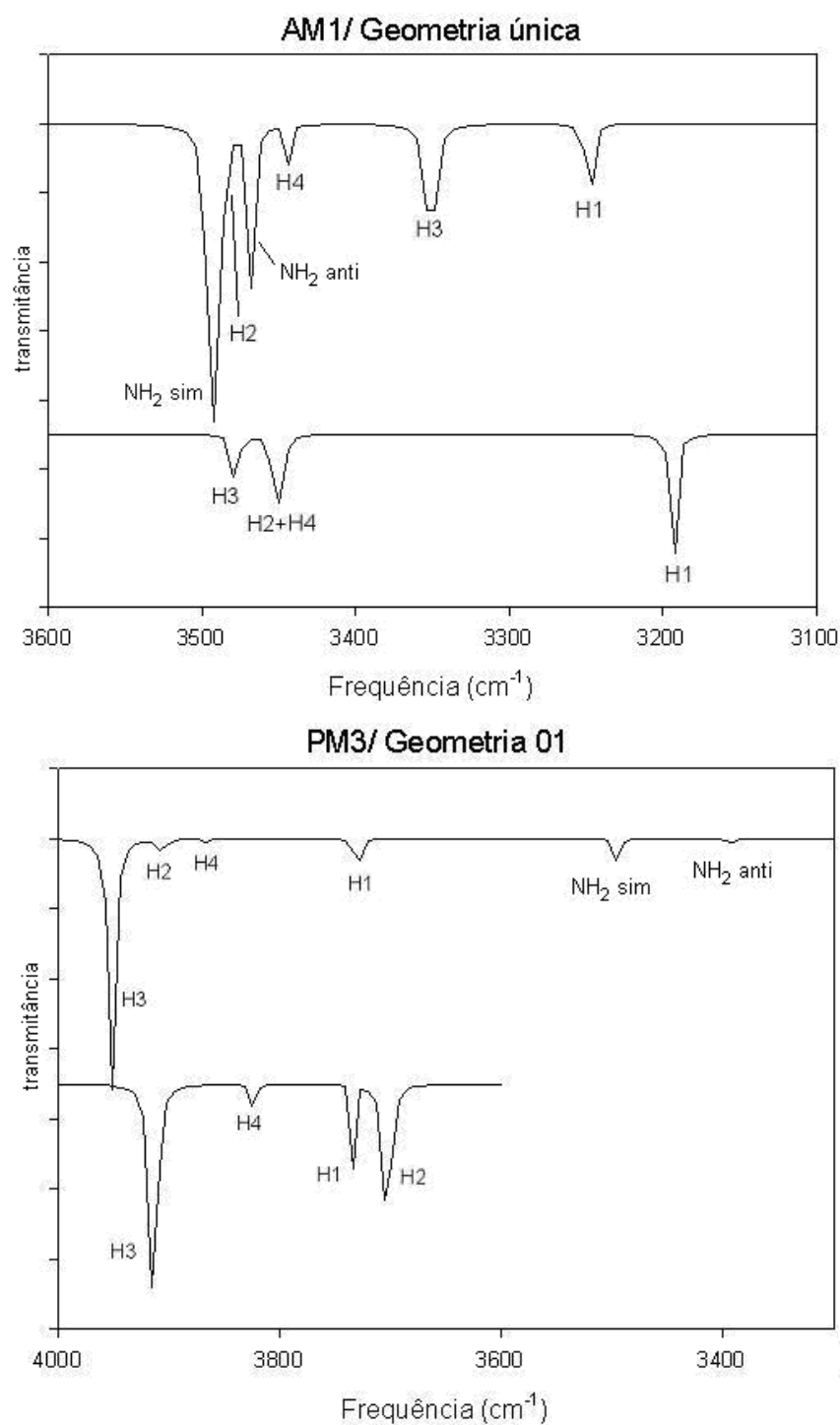


Figura 41 e 42. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 02 e 03) para uma molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.

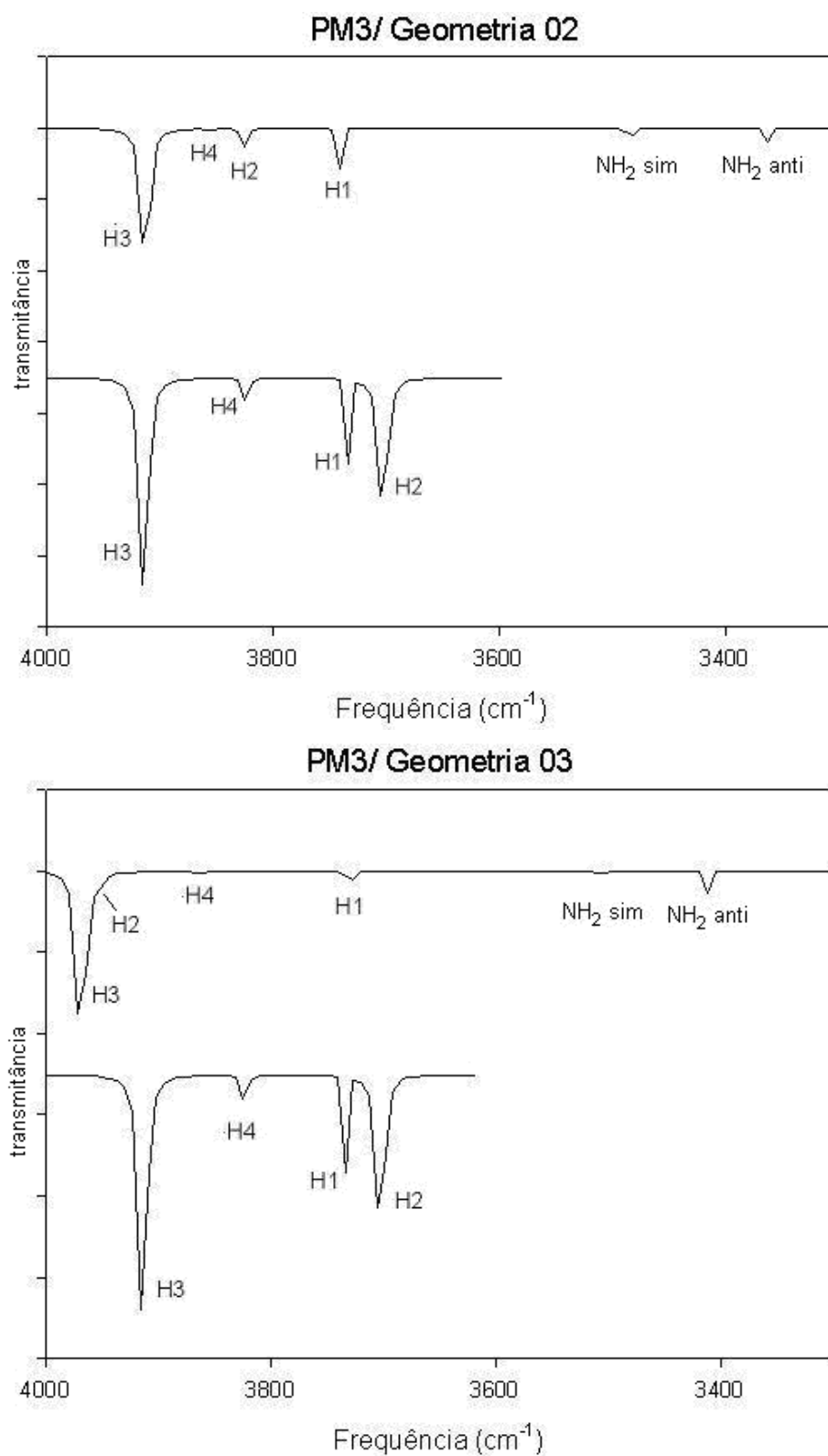
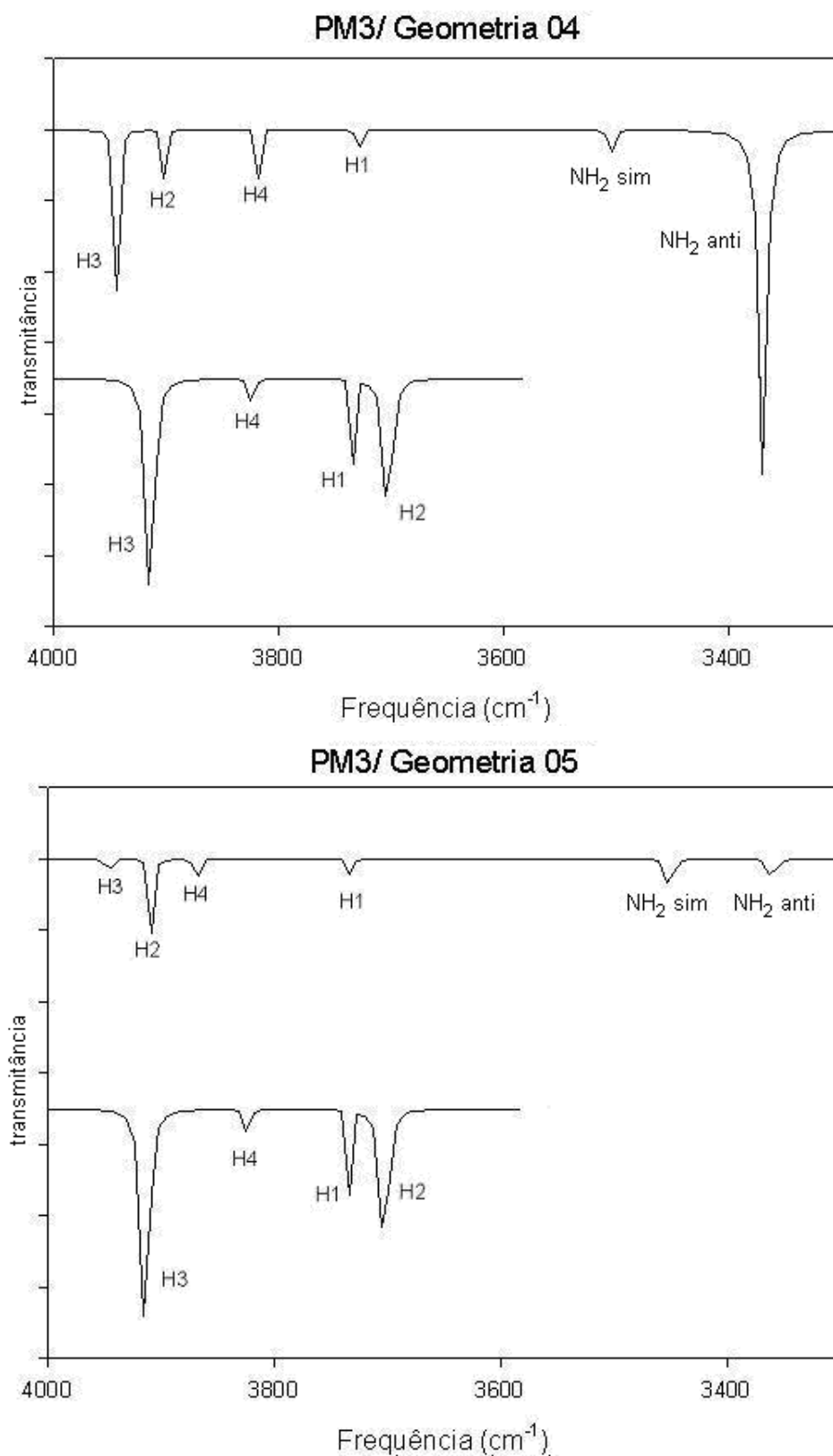


Figura 43 e 44. Espectros calculados em nível PM3 (geometrias 04 e 05) para uma molécula de formamida intercalada em um cluster de caulinita.



5.7.1 Análise dos espectros vibracionais da molécula de formamida inserida e das hidroxilas da caulinita.

A caulinita apresenta bandas na região de estiramentos OH centradas em 3697, 3675, 3653 3627, 3620 e 3606 cm^{-1} depois da intercalação de formamida³¹. Aquela em 3606 cm^{-1} é atribuída a um estiramento OH da água e aquela em 3627 cm^{-1} é referente às hidroxilas com ligação de hidrogênio com a formamida, segundo Frost *et al.*³¹. As freqüências restantes correspondem a estiramentos das hidroxilas da caulinita e têm valor igual aqueles da caulinita pura.

As freqüências calculadas de estiramento dos grupos OH da caulinita após intercalação com formamida variaram de acordo com formações de pontes de hidrogênio com o intercalato e rompimento das pontes entre os átomos de oxigênio da folha de siloxano e os grupos hidroxila da folha de alumínio, devido ao afastamento interplanar causado pela molécula inserida, da mesma forma que no caso da inserção de água. Essas variações podem ser verificadas na tabela abaixo:

Tabela 12. Freqüências (cm^{-1}) de estiramento OH calculadas para caulinita.

OH	AM1	Pura/AM1	PM3/01	PM3/02	PM3/03	PM3/04	PM3/05	Pura/PM3
H1	3248	3193	3730	3742	3730	3729	3732	3734
H2	3485	3453	3906	3827	3954	3901	3908	3704
H3	3551	3479	3951	3913	3969	3945	3947	3914
H4	3443	3446	3865	3856	3864	3818	3865	3823

Como o espectro vibracional experimental da caulinita intercalada continua a apresentar as mesma freqüências de estiramento OH da caulinita pura, temos novamente uma contradição entre resultados teóricos e dados experimentais, a respeito da influência das pontes de hidrogênio interlamelares.

Novamente, como no caso da intercalação de água, a hidroxila interna (H1) possui freqüência de estiramento mais baixa do que os demais grupos presentes na caulinita, e sofre pouca variação depois da intercalação, devido à pouca interação com a região interlamelar da estrutura.

Para a metodologia RHF/PM3, observa-se que as hidroxilas referentes aos átomos de hidrogênio 3 e 4 sofrem apenas leve aumento na freqüência de estiramento para quatro das cinco geometrias estudadas, indicando que a quebra de ligações de hidrogênio interlamelares é compensada significativamente pela formação de pontes de hidrogênio com a molécula de formamida inserida. Para a hidroxila correspondente ao átomo de hidrogênio

2, ocorre um grande aumento na frequência de estiramento OH, levando à hipótese de que a quebra de pontes de hidrogênio com a folha de silícios, devido ao afastamento das lamelas, não teve compensação por formação de ponte de hidrogênio com o intercalato. Da mesma forma, porém em menor proporção, no caso da metodologia RHF/AM1 ocorrem os mesmos efeitos ocorridos na metodologia RHF/PM3.

Assim como no caso da inserção da molécula de água na região interlamelar da caulinita, também esperar-se-ia que as frequências de estiramento relacionadas com pontes de hidrogênio da molécula de formamida fossem mais baixas do que no caso da formamida gasosa isolada. Seria então esperado um abaixamento das frequências de estiramento NH_2 e CO. Esta previsão é confirmada nos resultados dos cálculos semi-empíricos RHF/AM1 e RHF/PM3. Na tabela abaixo constam os valores de frequências de estiramentos da molécula de formamida intercalada e isolada nos métodos semi-empíricos utilizados:

Tabela 13. Frequências (cm^{-1}) de vibração da formamida:

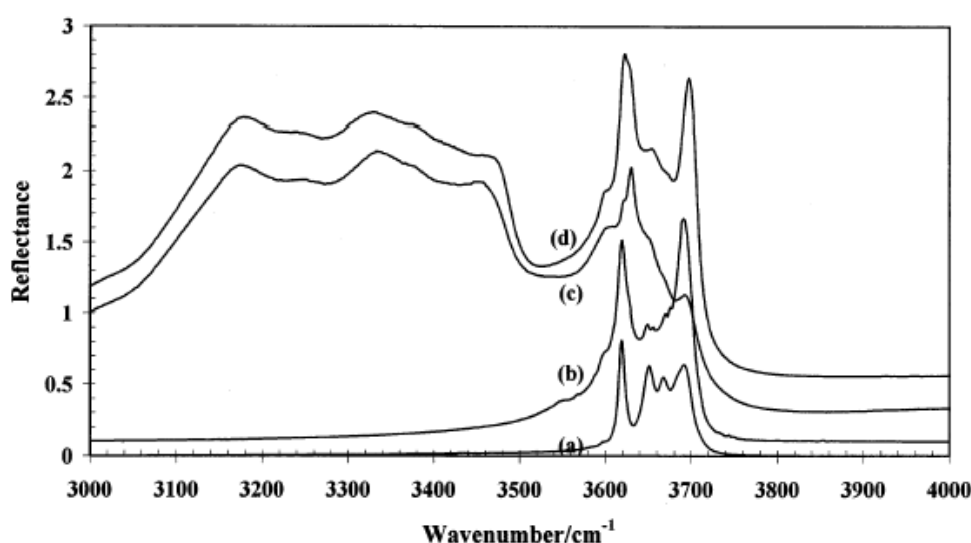
nº-simetria	Nome	AM1 única (cm^{-1})	PM3/01 (cm^{-1})	PM3/02 (cm^{-1})	PM3/03 (cm^{-1})	PM3/04 (cm^{-1})	PM3/05 (cm^{-1})	AM1 isolada (cm^{-1})	PM3 isolada (cm^{-1})
$\nu_1 - A'$	Estiramento NH anti-simétrico	3468	3394	3363	3411	3370	3360	3525	3426
$\nu_2 - A'$	Estiramento NH simétrico	3494	3494	3485	3507	3505	3451	3558	3535
$\nu_3 - A'$	Estiramento CH	3067	2869	2849	2698	2885	2700	3081	2915
$\nu_4 - A'$	Estiramento CO	1982	1858	1921	1830	1822	1898	2003	1915
$\nu_5 - A'$	Scissoring NH_2	1693	1642	1657	1667	1678	1637	1709	1654
$\nu_6 - A'$	Estiramento CN	1492	1264	1197	1308	1387	1246	990	940

As frequências mais altas são referentes ao grupo NH_2 , (ν_1 e ν_2) sendo que novamente para a metodologia semi-empírica ocorre inversão das frequências dos dois tipos de estiramentos, atribuindo-se ao simétrico a frequência mais alta. As outras frequências colocadas na tabela acima (ν_3 , ν_4 e ν_6) correspondem aos estiramentos C-H, C=O e C-N respectivamente.

No espectro experimental³¹ mostrado na figura abaixo os estiramentos NH_2 da formamida aparecem como um grupo de bandas largas que se sobrepõe entre 3100 e 3500 cm^{-1} , logo abaixo dos estiramentos OH. Nos espectros mostrados no tópico 5.7 pode-se ver que as frequências calculadas para estiramentos NH_2 ficam também logo abaixo dos

estiramentos OH, menos para os resultados em nível AM1, nos quais os estiramentos NH_2 tendem a ficar com frequência ligeiramente mais alta que a dos estiramentos OH.

Figura 45. Espectro infravermelho experimental de Frost *et al.*³¹ na região de estiramentos OH da caulinita intercalada com formamida, em que (a) e (b) referem-se a espectros da caulinita pura de baixo e alto defeitos e (c) e (d) são espectros da caulinita de baixo e alto defeitos intercaladas com formamida, respectivamente.



O estudo de Frost *et al.*³¹ levanta a possibilidade de existirem dois conjuntos de frequências para o grupo NH_2 explicando que, depois que a formamida é intercalada, ocorre diferenciação dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio, devido à maior interação de um deles com a camada de siloxano. Frost *et al.*³¹ fornecem quatro frequências de estiramento e duas de deformações para este grupo (sendo que seriam esperadas apenas duas para estiramentos e uma para deformação), de acordo com a tabela abaixo:

Tabela 14. Frequências (cm^{-1}) de vibração dos grupos NH de acordo com Frost *et al.*³¹ para formamida:

nº-simetria	Grupo NH (1)	Grupo NH (2)
$\nu_1 - A'$	3167	3257
$\nu_2 - A'$	3340	3448
$\nu_5 - A'$	1695	1674

No presente trabalho é visto que nas geometrias otimizadas RHF/PM3 03, 04 e 05, um dos átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio realmente tem maior interação com a camada de siloxano, mas isto resulta de qualquer modo em duas freqüências de estiramento NH_2 . Visualizando-se estas vibrações com o programa Jmol⁷⁸, que precisa apenas da geometria molecular e da matriz **L** para reproduzir as vibrações, vê-se que os dois modos de estiramento ainda possuem o caráter simétrico/antissimétrico previsto para uma molécula isolada. A análise de Frost *et al.*³¹ desconsidera esta distinção entre os modos. Os dois conjuntos de freqüências colocados na tabela acima, podem ser referentes a dois tipos de atracamento da molécula de formamida, assim como visto nos resultados RHF/PM3 em que são fornecidas diferentes geometrias otimizadas para diferentes pontos de partida para a otimização. Então, a explicação de Frost *et al.*³¹ é contestável.

As deformações referentes ao grupo NH_2 (ν_5) fornecem freqüências mais baixas que o estiramento C=O sendo mostradas na tabela abaixo:

Tabela 15. Freqüências (cm^{-1}) de deformação angular calculadas para a formamida:

nº-simetria	AM1/única (cm^{-1})	PM3/01 (cm^{-1})	PM3/02 (cm^{-1})	PM3/03 (cm^{-1})	PM3/04 (cm^{-1})	PM3/05 (cm^{-1})	AM1/isolada (cm^{-1})	PM3/isolada (cm^{-1})
$\nu_5 - A'$	1693	1642	1657	1667	1678	1637	1709	1654

De acordo com o estudo de Frost *et al.*³¹, o estiramento CO da formamida depois da intercalação sofre um aumento na freqüência, entretanto, no presente trabalho, apenas para a geometria 02 resultante da otimização RHF/PM3 o grupo CO teve freqüência mais alta do que aquela referente à molécula isolada no estado gasoso.

6. Considerações Finais e Conclusões

Com os resultados do presente trabalho ainda não se pode chegar a uma interpretação segura dos espectros de caulinita intercalada com água e formamida. Os valores absolutos de frequências calculadas para estes sistemas, em qualquer dos níveis usados, são bastantes diferentes dos experimentais e as constatações mais significativas vêm da comparação entre frequências calculadas para a caulinita pura e o intercalato isolado e as frequências calculadas para o sistema caulinita intercalada.

Os resultados calculados de frequências de estiramento dos grupos OH das caulinita foram diferentes para a caulinita hidratada e para a caulinita pura, contrariando os resultados de diversos trabalhos experimentais sobre intercalação, nos quais é relatado não haver diferenciação das frequências entre estes dois casos. Os resultados experimentais parecem sugerir que a camada de água ou formamida intercalada forma um ambiente inteiramente equivalente ao dos anéis hexagonais de silicato da caulinita, do ponto de vista das interações com as hidroxilas da folha de alumínio. Embora isto não pareça muito plausível, não podemos descartar esta possibilidade com base em nossos resultados que correspondem a apenas uma molécula intercalada. De qualquer forma, hidroxilas em caulinita envolvidas em pontes de hidrogênio com o intercalato formamida tiveram sua frequência de estiramento pouco modificadas em relação ao valor da caulinita pura, segundo resultados teóricos.

Em todos os níveis de cálculo, foi obtida frequência mais baixa de estiramento para o grupo OH interno da estrutura da caulinita (mesmo após intercalação das moléculas de água e formamida), quando comparado com os outros grupos OH da superfície interna, concordando com o trabalho experimental de Johnston *et al.*²⁹ e com trabalhos teóricos de Balan *et al.*³⁷ e Castro e Martins³⁵. Parece realmente haver pontes de hidrogênio interlamelares envolvendo a hidroxila interna, o que explicaria sua frequência de estiramento baixa.

Com relação à intercalação de água na caulinita, quase todas as geometrias otimizadas indicam uma maior interação da molécula com os anéis de silicato na caulinita e não com a superfície da folha de alumínio, a respeito do que os resultados já publicados são discordantes. Já as geometrias otimizadas para a formamida intercalada sugerem uma multiplicidade de possibilidades de intercalação quase sempre havendo interações com as duas superfícies da caulinita. As possibilidades corresponderam a diferentes sugestões de trabalhos experimentais e teóricos já relatados, dado a grande variação dos resultados, mas

não foi encontrada uma geometria em que a molécula de formamida atuasse como um pilar quase vertical.

Ao serem inseridas as moléculas de água e formamida no *cluster* da caulinita, as frequências calculadas de estiramento OH (no caso da água) e NH (no caso da formamida) dos intercalatos foram mais baixas do que aquelas para a água e formamida isoladas no estado gasoso, devido à formação de pontes de hidrogênio com a caulinita. No caso da água, porém, não ocorre um abaixamento suficiente para que as frequências de estiramento OH se posicionem logo antes das frequências de estiramento OH da caulinita, como observado no espectro experimental. Isto pode sugerir que este último esteja registrando na verdade picos relativos a água adsorvida nas superfícies da caulinita. Já para os estiramentos NH da formamida, os resultados teóricos não são unânimes quanto ao seu posicionamento em relação aos estiramentos OH da caulinita. Os resultados em nível PM3, apesar de variarem, colocam os estiramentos NH antes dos estiramentos OH, conforme o espectro experimental. A multiplicidade de estiramentos e deformações NH₂ aparente no espectro experimental é explicada pela possibilidade de várias posições de intercalação da formamida, e não pela diferenciação dos átomos de hidrogênio do grupo NH₂ proposta por Frost *et al.*³¹.

7. Referências

1. J. E. Gardolinski, L. P. Ramos, G. Pinto de Souza e F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 221, 284 (2000).
2. Y. Komori, Y. Sugawara e K. Juroda, *J. Mater. Chem.* 9, 3081 (1999).
3. C. B. Maxwell e P. B. Malla, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 57 (1999).
4. R. L. Frost, J. Kristof, G. N. Paroz e J. Y. Kloprogge, *Phys. Chem. Miner.* 26, 257 (1999).
5. K. Tsunematsu e H. Tateyama, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 1589 (1999).
6. J. E. Gardolinski, P. Peralta-Zamora e F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 211, 137 (1999).
7. J. L. Guimarães, P. Peralta-Zamora e F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* 206, 281 (1998).
8. P. Baranek, A. Lichanot, R. Orlando e R. Dovesi, *Chem. Phys. Letters* 340, 362 (2001).
9. P. H. T. Philipsen e E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* 54, 5326 (1996).
10. M. Fuchs, M. Bockstedte, E. Pehlke e M. Scheffler, *Phys. Rev. B* 57, 2134 (1998).
11. K. T. No e D. H. Bae, *J. Phys. Chem.* 90, 1772 (1986).
12. K. T. No e M. S. Jhon, *J. Phys. Chem.* 87, 226 (1983).
13. L. Gorb, J. Gu, D. Leszczynska e J. Leszczynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 5007 (2000).
14. A. Chatterjee, T. Iwzaki, T. Ebina e H. Hayashi, *Appl. Surf. Sci.* 121/122, 167 (1997).
15. N. U. Zhanpeisov, J. W. Adams, S. L. Larson, C. A. Weiss, B. Z. Zhanpeisova, D. Leszczynska e J. Leszczynski, *Struct. Chem.* 10, 285 (1999).
16. A. Michalková, D. Tunega e L. T. Nagy, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 581, 37 (2002).
17. D. Bougeard, K. S. Smirnov e E. Geidel, *J. Phys. Chem. B* 104, 9210 (2000).
18. S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss e L. E. Iton, *J. Phys. Chem. B* 105, 3034 (2001).
19. R. Z. Khaliullin, A. T. Bell e V. B. Kasansky, *J. Phys. Chem. A* 105, 10454 (2001).
20. J. E. Gardolinski, H. P. Martins F^o e F. Wypych, *Química. Nova*, 26, 0 (2003)
21. Gardolinski, J. E.; Wypych, F.; Cantão, M. P.; *Quim. Nova*, 24, 761. (2001)
22. Tunney, J.; Detellier, C.; *Clays Clay Miner.* 42, 473. (1994)
23. Contanzo, P. M.; Clemency, C. V.; Giese, Jr., R. F.; *Clays Clay Miner.* 28, 155. (1980)
24. Schöllhorn, R. Em *Progress in Intercalation Research*; Müller-Warmuth

25. Farmer, V.C. The infrared spectra of minerals. Mineralogical society, London. (1974)
26. Farmer, V.C. Differing effect of particle size and shape in the infrared and Raman spectra of kaolinite. *Clay Minerals*, 33, 601–6014. (1998)
27. Frost, R.L. e Van der Gaast, S.J. (1997) Kaolinite hydroxyls - a Raman microscopy study. *Clay Minerals*, 32, 471–484.
28. Prost, R., Damene A., Huard E., Driard J., e Leydecker, J.P. (1989) Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 K. *Clays and Clay Minerals*, 37, 464–468.
29. Johnston, C.T., Agnew, S.F., e Bish, D.L. Polarized single-crystal Fourier transform infrared microscopy of Ouray dickite and Keokuk kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 8, 573–583, (1990).
30. Cruz, M. I.; Letellier, M.; Fripiat, J. J. *J. Chem. Phys.* 69, 2018. (1978)
31. Frost R. L., Kristof J., Horvath E., Klopogge J. T. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite. *Spectrochimica Acta Part A* 56, 1711–1729. (2000)
32. Frost R. L., Kristof J., Horvath E., Klopogge J. T. Effect of water on the formamide-intercalation of kaolinite. *Spectrochimica Acta Part A* 56, 1711–1729. (2000).
33. Adams J. M. e Jefferson D. A. The crystal structure of a dickite:formamide intercalate $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot\text{HCONH}_2$ *Acta Cryst.* B32, 1180-1183 (1976).
34. Bougeard D., Smirnov S. K. e Geidel E. Vibrational Spectra and Structure of Kaolinite: A Computer Simulation Study. *J. Phys. Chem. B*, 104, 9210-9217, (2000).
35. Castro e.A. S. e Martins J. B. L. Theoretical Study of Kaolinite. *International. Journal of Quantum Chemistry*. Vol 103, 550–556, (2000)
36. Jones, R. O.; Gunnarsson, O. *Rev. Mod. Phys.*, 61, 689, (1989)
37. Balan E., Saitta A. M., Mauri F. e Calas G. First-principles modeling of the infrared spectrum of kaolinite. *American Mineralogist*, 86, 1321–1330, (2001)
38. Perdew, J. P., Burke, K. e Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letter*, 77, 3865-3868. (1996)
39. Benco L, Tunega D., Hafner J. e Lischka H. Orientation of OH groups in Kaolinite and Dickite: ab initio molecular dynamics. *American Mineralogist*, Volume 86, 1057-1065, (2001).
40. L. Benco, D. Tunega, J. Hafner, e H. Lischka. Upper Limit of the O-H...O Hydrogen Bond. *ab initio* Study of the Kaolinite Structure. *J. Phys. Chem. B*, (2001)
41. 17. Skipper, N. T.; Refson, K.; McConnell, J. D. C. *J Chem Phys* 1991, 94, 7434.18.
42. Delville, A. *J Phys Chem* 1995, 99, 2033.
43. 19. Delville, A.; Sokolowski, S. *J Phys Chem* 1993, 97, 6261.

44. 40. Bridgeman, C. H.; Skipper, N. T. *J Phys-Condens Matter* 1997,9, 4081.
45. 22. Teppen, B. J.; Rasmussen, K.; Bertsch, P. M.; Miller, D. M.;
46. Schafer, L. *J Phys Chem B* 1997, 101, 1579.
47. 23. Teppen, B. J.; Yu, C. H.; Miller, D. M.; Schafer, L. *J Comput Chem* 1998, 19, 144.
48. 24. Teppen, B. J.; Yu, C. H.; Newton, S. Q.; Miller, D. M.; Schafer, L. *J Mol Struct* 1998, 445, 65.
49. S. Smirnov e D. Bougeard, *J. Phis. Chem.*, 103, 5266 (1999).
50. Tunega, D. Gerzabek M. H. e Lischka H. Ab Initio Molecular Dynamics Study of a Monomolecular Water Layer on Octahedral and Tetrahedral Kaolinite Surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 108, 5930-5936, (2004).
51. Michalková A., Tunega D., Nagy L.T., *Theoretical study of interactions of dickite and kaolinite with small organic molecules*, *Journal of Molecular Structure (Theochem)* 581, 37-49, (2002).
52. A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, McGraw-Hill (1982)
53. Wilson, E. B., Jr., J. C. Decius, e P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared e Raman Vibrational Spectra*, McGraw-Hill, New York, (1980).
54. Gaussian 98, Revision A.6, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, e J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (1998).
55. King, W.T., *In Vibrational Intensities in Infrared e Raman Spectroscopy-Studies in Physical and Theoretical Chemistry 20*, Person, W.B.; Zerby, G., Eds.; Elsevier Scientific Publishing Company: Amsterdam (1982).
56. Overend, J. *In Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Davis, M., Ed.; Elsevier: Amsterdam, (1963).
57. Dewar M. e Thiel W., *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 4499 (1977)
58. Davis L. P., et. al., *J. Comp. Chem.* 2, 433 (1981).
59. Stewart J. J. P., *J. Comp. Chem.* 10, 209 (1989).
60. Ditchfield R., Hehre W. J. e Pople J. A., *J. Chem. Phys.* 54, 724 (1971).

61. Hehre W. J., Ditchfield R. e Pople J. A., *J. Chem. Phys.* 56, 2257. 50. P. C. (1972)
62. Hariharan P. C e Pople J. A., *Mol. Phys.* 27, 209 (1974).
63. Gordon M. S., *Chem. Phys. Lett.* 76, 163 (1980).
64. Hariharan P. C. e Pople J. A., *Theo. Chim. Acta.* 28, 213 (1973).
65. Akiba E., Hayakawa H., Hayashi S., Miyawaki R., Tomura S., Shibasaki Y., Izumi F., Asano H. e Kamiyama T., *Clays and Minerals.* 45, 6, 781-788 (1997)
66. Schmidt, M.W., Baldridge, K.K., Batz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S.J., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J.A., *J. Comput. Chem.*, 14, 1347, (1993).
67. Huber, K.P.; Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Co., (1979)
68. Hirota E., Sugisaki R. Molecular Structure and Internal Motion of Formamide from Microwave Spectrum *J. Mol. Spec.* 49, 251, (1974).
69. A. R. Hoy, I. M. Mills, G. Strey, *Mol. Phys.* 24, 1265 (1972).
70. Jones L. H., *J. Chem. Phys.* 26, 1578 (1957) e 25, 379 (1956)
71. Y Sugawara, Y Hamada, M Tsuboi, Vibration-Rotation Spectra of Formamides *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56, 1045, (1983).
72. Odutola, J. A. E Dyke, T. R., *J. Chem Phys.* 72, 5062 (1980).
73. Buemi G., Zuccarello F e Raudino A. Hydrogen Bonding and Rotation Barriers: A Comparison Between MNDO and AM1 Results. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 164, 379-389. (1988).
74. Ventura O. N., Coitiño E. L. Lledós A. e Bertán J. AM1 Study of Hydrogen Bonded Complexes of Water. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 187, 55-68 (1989).
75. Stewart J. P. J. Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II. Applications. *Journal of Computational Chemistry*, Vol. 10, nº 2, 221 – 264 (1989).
76. Hobza P., Schneider G., Carsky P. e Zahradnik R., *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 138, 377 (1986).
77. Dewar, M. J. S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899. (1977)
78. Mathviews/32, version 2.45C/SRV1V2.45C/2.45C, The Mathwizards, Inc. (1998).
79. OSTG Open Source Technology Group, All Rights Reserved - Copyright 2007.